

明 細 書

波壁ハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

本発明は、自動車排ガスをはじめとした各種内燃機関排気ガスの浄化触媒用担体や脱臭用触媒担体、各種濾過機器用フィルタ、熱交換器ユニット、或いは燃料電池の改質触媒用担体等の化学反応機器用担体として用いられる波壁ハニカム構造体に関する。

背景技術

ハニカム構造体は、自動車排ガスをはじめとした各種内燃機関から排出される排気ガスの浄化触媒用担体や脱臭用触媒担体として、広く用いられている。このようなハニカム構造体においては、従来、例えば、自動車排ガス浄化触媒用として用いる場合には、圧損を低減するために、セル通路を隔てる隔壁を平面状に形成する場合が一般的であった。

しかしながら、近年では、環境問題を背景として排ガス規制が強化されるに伴い、自動車排ガス浄化触媒については、圧損性能よりも浄化性能が重要視されるようになってきている。そのためハイドロカーボン類（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）等の有害物質排出量を低減するエンジンの開発や現在主流となっている三元触媒の改良が進み、これら両方の効果で有害物質の排出量は低減する傾向にある。

こうして、エンジン運転時の全体的な排出量が低減されるようになってきた一方で、エンジンの始動直後に排出される有害物質の量がクローズアップされてきている。例えば、米国の規制走行サイクルであるFTP-75サイクルにおいては、エンジン始動直後の140秒間のCold-transientモードで全走行サイクルで排出される総排出量の60～80%が排出されている。

この原因の1つは、特にエンジン始動直後では排気ガス温度が低いために触

媒が十分に活性化せず、その結果、有害物質が浄化されずに触媒を通過してしまうことにある。また、エンジン始動直後は、燃料の燃焼状態も安定しておらず、三元触媒の浄化性能を左右する重要なファクターである排気ガスのA/F（空燃比）即ち、排気ガス中の酸素量の割合が変動していることも一因となっている。

このため、エンジン始動直後の触媒の温度を早く上昇させるために、触媒の位置をできる限りエンジンに近づけて排気ガス温度の高い場所に触媒を置いたり、触媒のハニカム担体自体の熱容量を下げるために、セル隔壁を薄くしたり、早く排ガスの熱を吸収し、かつ、触媒と排ガスの接触面積を増やすために担体のセル密度を増やしたりする工夫が行われている。

ところが、従来の通常のハニカム構造体においては、圧損の低減を目的として、セル通路が直管状となるように隔壁が平面状に形成されているものが殆どである。このため、隔壁と排気ガスとの接触面積を増大させるために、隔壁厚さを薄くしてセル数を増大させる工夫がなされているが、接触面積の増大には制約があり、また、排ガスの有害成分によっては十分な浄化効果がみられないといったこと等、浄化性能の向上に限界があった。

更に、浄化性能を向上させるために担持する触媒量を増やした場合には、高価な触媒成分である白金類を多量に使うこととなって、コストの増大を招くのみならず、触媒層が厚くなることから、実際に排ガスと十分接触できる触媒の割合が減少する等、期待通りの浄化性能向上が得られない。また、触媒の初期性能は高いものとなるが、貴金属がより一層密集することになり、経時的に触媒どうしの凝集が起こり易くなる等して、使用寿命が短くなる問題があった。

そこで、特開昭58-43238号公報には、セル通路内の表面積を増やすことにより、セル通路隔壁とその中を流れる流体との相互作用を大きくして浄化作用を向上させるべく、セル通路を入り口から出口に向かって蛇行させたセラミックハニカム構造体、及び、押出成形体をセル通路断面内で回転振動させることでセル通路方向（セル通路の通路方向を指す。）でセル通路を蛇行させるハニカム構造体の製造方法が開示されている。

しかしながら、この特開昭58-43238号公報に開示されたハニカム構

造体においては、セル通路同士を隔てる隔壁は蛇行した曲面形状を有するが、隔壁の表面に凹凸を設けたものではない。従って、セル通路内の表面積の増大は、セル通路を蛇行させることによってセル通路長さが長くなった分に限られることから、大きな触媒性能の向上は期待し難い。

また、特開平 3-151049 号公報には、ハニカム構造体の外周部の隔壁は平面状とし、中央部の隔壁のみをセル通路方向に凹凸状とすることで、排ガスと隔壁との相互作用を高めて、浄化効率を高めると共に、外周部の隔壁を厚く形成することで、外圧強度や把持強度を高めたセラミック製ハニカム構造体が開示されている。

しかしながら、この特開平 3-151049 号公報に開示のハニカム構造体では、セル通路方向においてセル通路自体が凹凸状となつてはいるものの、セル通路に垂直な断面方向においては隔壁は凹凸状に形成されていない。従って、前述した特開昭 58-43238 号公報に開示されたハニカム構造体と同様、セル通路内の表面積の増大は、セル通路方向に凹凸を形成することによってセル通路長さが長くなった分に限られることから、大きな触媒性能の向上は期待し難い。

更に、特開平 5-123580 号公報には、中央部の隔壁をセル通路方向と通路方向に垂直な断面方向の両方向において波状に形成し、かつ、セル通路方向において波状壁の凹凸が同じ向きとなるように同期させたハニカム構造体が開示されている。

この特開平 5-123580 号公報に開示されたハニカム構造体においては、前述した特開昭 58-43238 号公報及び特開平 3-151049 号公報に開示されたハニカム構造体と同様のセル通路長さの実質的な延長による表面積の増大に加えて、セル通路方向に垂直な方向においても隔壁を波状とすることによって表面積の増大が図られている。

しかしながら、その凹凸がセル通路方向において同期していることから、セル通路方向の任意位置における断面の形状は一定である。このため、セル通路内での流体の流れは定常流となり易く、従って、セル通路内を流れる流体と隔壁表面との間の相互作用を積極的に増大させることが困難であるという問題

がある。

なお、特開昭52-119611号公報でも、セル長手方向（通路方向）に対する垂直平面において熱応力または機械的応力による変形を調整する目的で隔壁を変形させているが、特開平5-123580号公報と同様の問題から触媒性能向上には寄与しない。また、特開昭52-119611号公報で述べられているように隔壁変形（正弦波）形状の振幅が隔壁厚さより小さいことは、隔壁変形部での応力集中を軽減することにはなるが、本発明の主旨とする排ガスと隔壁との相互作用の積極的な増大にはそぐわない。

更に、ステンレス耐熱鋼によるセル形状が波型であるメタルハニカム構造体では、セル通路方向に、セル通路方向と直交する方向に小さな丸みを帯びた窪みを、ある間隔を置いてセル通路方向に多数形成した構造が提案されている。しかしながら、この構造では、大幅な乱流効果は期待できず、また、触媒を担持しても、溝が小さいので、触媒層が溝を埋める形となり、溝形成の効果が薄まってしまう。メタルの場合には気孔がほとんど存在しないため、 γ アルミナの触媒層をコーティングすると、溝のようなコーナー部によく溜まるようにコーティングされる。

ところで、上記した排ガス浄化以外の目的、例えば、圧損が使用上の大きな障害とならないガス改質等の化学反応触媒用担体として使用されるハニカム構造体として、小型軽量かつ低触媒量でありながら転化効率等に優れた特性を発現せしめるものも、また望まれている。

本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、隔壁の表面積を増大させつつ、セル通路内での流体の流れを複雑なものとして、流体と隔壁との相互作用を増大させたハニカム構造体であって、更に、エンジン等の排ガス浄化用としてエンジン近傍に搭載することが可能な機械的強度及び耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体及びその製造方法を提供することにある。

発明の開示

即ち、本発明によれば、通路方向が互いに平行である複数のセル通路を有す

るハニカム構造体であって、当該セル通路を隔てる隔壁同士の交差部は、当該セル通路に垂直な断面において所定ピッチを保ちつつ規則的な位置に形成され、かつ、当該交差部を除いた当該隔壁の壁面部は、セル通路方向及び当該セル通路方向に垂直な断面方向の両方向に波状に形成されていることを特徴とする波壁ハニカム構造体が提供される。

この本発明の波壁ハニカム構造体においては、各々のセル通路について、対向する一对の隔壁の壁面部が、一方の壁面部における凹凸と他方の壁面部における凹凸とが互いに凸面同士及び凹面同士が向かい合うように、若しくは互いに凸面と凹面とが向かい合うように、それぞれ波状に形成することができる。また、波状に形成された壁面部と、平面状に形成された壁面部とを混在させた構造としても構わない。

本発明の波壁ハニカム構造体においては、セル通路の各々について、各セル通路を形成する複数の隔壁の少なくとも1つを波状に形成すること、つまり、波状に形成された隔壁に接しないセル通路が存在しない状態とすることが好ましい。また、波状に形成された隔壁における波状変形の程度を、中心部よりも外周部で大きくすることも好ましく、こうして、外周部では実質的にセル通路を排ガスが通過できないようにすることも可能である。こうして、特開昭49-63821号公報、特開昭56-129042号公報に示されているように、外周部からの放熱の防止と外周部の機械的な強化、外周部への余分な貴金属成分担持防止の効果が得られる。

なお、隔壁の波状変形の振幅とピッチは大きい程好ましく、波状に形成された隔壁における波状変形の程度は、その振幅量が隔壁の厚さの150%以上であることが好ましい。しかしながら、過度の変形は圧力損失の増大を招くので、変形振幅量は、エンジン性能と照らしながら浄化性能向上度合いと圧力損失増大との兼ね合いにより、セル構造毎に最適化される。セル数が比較的少ない方が、波状変形を大きくし易く、また、ハニカム構造体の開口率を大きくできるので、圧力損失上は好ましい。更にディーゼルエンジン排ガスのようにカーボンが発生する場合は、セルの目詰まりの観点からセル数が比較的少ない方が好ましい。圧力損失を軽減する手段として、全隔壁を波状とせず、一部の隔

壁のみを波状とする手段もある。この手段は、セルの目詰まり防止の観点から好ましい。

本発明の波壁ハニカム構造体において、上記したようにセル通路が波壁と平面壁とが混在して構成されたり、波壁どうしの凹凸面の向きが変わって構成されたり、あるいは波壁の波の大きさ、即ち、振幅とピッチが様々であったりとな色々な種類が考えられるが、次に示すように波壁の波のうねりのパターンが変わる構造体もある。例えば、波を凹凸の繰り返しと捉えたときに、波にはその凹部若しくは凸部の連続した線が形成されているが、セル通路方向に形成された波状の壁面部における凸の最高部または／及び凹の最低部を結ぶ線が、その波を形成する壁面上であってセル通路方向とは垂直方向に、曲折を繰り返していることも好ましい。波状の凹凸部を山に例えれば、山の稜線若しくは谷間を結ぶ線が、蛇行しているような波状の壁面部を、セル通路方向に有する波壁ハニカム構造体である。この場合、曲折の繰り返しは、セル通路1つ毎でもよく複数毎でもよいが、こういった形状がもたらすクッション性の向上の点でセル通路1つ毎に曲折を繰り返すことが好ましい。即ち、山の稜線は細かく蛇行するのがよりよい。

又、波状に形成された隔壁の壁面部によって形成されるセル通路と、平面状に形成された隔壁の壁面部によって形成されるセル通路とが、不連続に現れ混在していてもよい。セル通路が一様な形状でなく、隔壁の形状が異なるセル通路が混在した状態とすることで、ハニカム構造体への流体の流れが攪乱され、より流体と隔壁との接触効率が向上する。

更に、本発明の波壁ハニカム構造体においては、その断面において中心から概ね円形状に形成されるセル通路領域Aと、セル通路領域Aの外側に概ねリング形状に設けられたセル通路領域Bとして、セル通路領域Aが波状に形成された隔壁の壁面部によって形成されるセル通路を含んだ領域で、セル通路領域Bには平面状に形成された隔壁の壁面部によって形成されるセル通路であることも好ましい。そして、セル通路領域B内のセル通路の隔壁厚さをセル通路領域A内のセル通路の隔壁厚さよりも厚くし、かつ、セル通路領域B内において内周部から外周部にかけて段階的に隔壁を厚くするかあるいは領域Bと領域

Aの境界付近においてのみ段階的に厚くなるようにすれば尚好ましい。こうすることでハニカム構造体としての強度は格段に向上する。

波壁ハニカム構造体の材料としては、コージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素といった各種のセラミック材料、または、ステンレス鋼といった種々の耐熱性金属材料、あるいは、活性炭、シリカゲル、ゼオライトといった各種の吸着材料が好適に用いられる。セラミック材料では、一種でもよく、又、それらの複合物でもかまわない。

これらの材料の他にも、押出成形できる材料であれば、成形口金の構成により波壁ハニカム構造体を得られるので、上記した材料に異種材料粒子や繊維を分散複合化させた材料や樹脂等の高分子材料、押出成形後に隔壁表面に被覆したものでも同様の効果が期待できる。また、金属箔をコルゲート状に巻いてハニカム形状とする場合でも、あらかじめ、箔に波形状を塑性加工法により形成しておくことで、同様に波壁ハニカム構造体を得ることができる。

これらの材料において、熱容量増加を抑制する点から、使用する材料の気孔率は45～80%とすることが好ましい。また、こうしたときには、波壁ハニカム構造体を微粒子除去用フィルターとして好適に用いることができる。ハニカム構造体の所定のセル通路の一端部を目封じするとともに、残りのセル通路の他端部を目封じすることにより、セル通路を仕切る隔壁を濾過層とする。微粒子除去用フィルターとして用いるときには、波壁ハニカム構造体の隔壁厚さは、概ね0.20～1.20mmであり、セル密度は、概ね50～600 c p s i (セル/平方インチ)であることが好ましく、また、波壁ハニカム構造体の波壁表面に凸凹を持たせることで、更に微粒子除去能力を向上させることができる。

波壁表面の粗さの指標であるValley Levelが10%以上とすると、同じ波壁構造でも隔壁表面での微粒子状物質の捕捉性が向上するが、10%未満の範囲では、Valley Levelを変化させても捕捉性能に目立った変化が見られない。捕捉性能の向上は、隔壁表面の細孔部の面積割合が増加するためである。即ち、隔壁表面に細孔による微小な窪みを多数形成する

ことで、微粒子状物質が細孔に捕捉されることを容易にする。捕捉された微粒子状物質は次第に堆積していくが、細孔によるアンカー効果により、容易には隔壁表面から脱離することがない。このため、微粒子状物質の捕集性能が向上するとともに、隔壁表面に担持された触媒成分により、微粒子状物質が十分に処理されるという利点がある。通常ハニカムでも Valley Level 増大による若干の効果があるが、20%以上でないと目立った効果はなかった。波壁構造とすることで、10%以上でも効果が増大する。更に20%以上とすることで、捕捉性が一段と向上するので、波壁ハニカム構造体を用いた微粒子除去フィルターに適用することで、微粒子状物質の捕集効率を高めることが可能である。隔壁厚さ0.30mmで、セル密度200 c p s i のコージェライトハニカム構造体による微粒子除去フィルターの場合に、気孔率を上げることで15%から30%に Valley Level を増大させたところ、通常の平面壁ハニカム構造体では5%未満の捕集効率向上であったが、波壁ハニカム構造体においては約10%の向上がみられた。

図25は、ハニカム構造体の隔壁表面粗さの程度を表す Valley Level を示す説明図である。ここで、Valley Level とは、表面粗さ計により2次元的に測定した隔壁表面の粗さデータを解析し、表面の凸部と凹部の体積が等しくなる面を平均面43とした時に、平均面43で隔壁表面を切断したときに平均面43における細孔47部分の表面積の総和が、隔壁全面積に占める比率のことをいう。

本発明の波壁ハニカム構造体は、触媒担体としても適するものであり、触媒をハニカム構造体のセル隔壁表面や隔壁内部の細孔内表面に担持して、例えば、自動車の排ガス浄化用触媒担体として用いられる。この場合には、隔壁厚さは、概ね0.010~0.120mmであり、セル密度は、概ね200~3000 c p s i (セル/平方インチ)であることが好ましい。

自動車の排ガス浄化用触媒担体を作成する方法は、ハニカム構造体の隔壁に触媒成分を担持して触媒体を得る方法や、ハニカム構造体自体を触媒成分で形成する方法、あるいは、それらの複合した方法のいずれでもよい。

一般には、自動車用排ガス浄化触媒として、コージェライト質ハニカム構

造体の隔壁表面に高比表面積を有する γ アルミナをコーティングし、そのアルミナ層に貴金属成分を担持するハイブリッド型触媒や、固定発生源からの排ガス浄化触媒として二酸化チタン等でハニカム構造体を構成したソリッド型触媒が実用化されている。

触媒成分は、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属、あるいは、バナジウム酸化物、セリア、イットリア、ジルコニア、チタニア、アルカリ金属類、ペロブスカイト系複合物、トルマリン成分等の組み合わせで構成され、ハイドロカーボン類、一酸化炭素、窒素酸化物類を酸化、還元する三元触媒、あるいは、ハイドロカーボン類、一酸化炭素、NO、SO₂分、炭素成分を酸化する酸化触媒、あるいは、NO_xを還元するNO_x還元触媒、あるいは、硫化物や揮発性有機物ガスVOC (Gaseous Organic Compounds) 成分やダイオキシン類を分解除去する触媒からなる群より選ばれた少なくとも1種、または、これらの複合物である。触媒成分は、いずれであっても、排ガスと触媒との接触反応を促進するとともに、触媒を早期に活性化することが必要であることに変わりはなく、触媒の担体として波壁ハニカム構造体を用いることが有効である。

このような触媒を担持した波壁ハニカム構造体を単体で用いて、排ガス浄化用触媒コンバータが提供される。又、この排ガス浄化用触媒コンバータと、触媒を通常の平面壁ハニカム構造体に担持した触媒コンバータとを、交互に複数基直列に配置した排ガス浄化用触媒コンバータシステムも提供される。当然ながら、コンバータとして分割せずに1基のコンバータ中に、それぞれ触媒担持した波壁ハニカム構造体、平面壁ハニカム構造体を並べたものでもよい。

この他、コンバータシステムとしては、排気の上流側に波壁ハニカム構造体を用いた触媒コンバータを配置し、排気の下流側には上記した波壁ハニカム構造体を使用した微粒子除去用フィルターを配置した排ガス浄化用触媒コンバータシステムも提供される。後段の微粒子除去用フィルターは、通常の平面壁ハニカム構造体を使用したものでもよい。

又、本発明の波壁ハニカム構造体は、排ガス中の粒子状物質を捕集する排ガス浄化システムとしての応用も可能である。波壁ハニカム構造体を、一般的に

はプラス帯電させ、電氣的に一般的にはマイナス荷電した粒子状物質を捕集する。補足対象によっては波壁ハニカム構造体をマイナス荷電してもよい。

同じような波壁ハニカム構造体を用いた排ガス浄化システムは、非熱平衡プラズマ (Non-thermal Plasma)、または、マイクロ波放電プラズマを利用して粒子状物質を捕集することも可能である。こういった排ガス浄化システムに適用する波壁ハニカム構造体は、容易に交換可能なカートリッジタイプとすることが好ましい。

本発明の波壁ハニカム構造体の適用例としては、他に、燃料電池システム用改質器あるいは燃料電池本体に触媒担体として利用する、又、燃料揮発成分の外部漏出を抑制する燃料タンク用エバポレーションシステムへ組み込んで使用する、更には、サンドイッチパネルとして利用する、等がある。

本発明によれば、このような波壁ハニカム構造体の製造方法の1つとして、隣接する貫通孔の原料流動抵抗を異なるものとしたバックプレートを、押出成形用口金部材として用いること特徴とする波壁ハニカム構造体の製造方法が提供される。このバックプレートは、外周部から中心部へ向かって厚みが増していることが好ましく、又、2種類の孔径を異なる貫通孔Aと貫通孔Bを有するバックプレートであることが好ましい。

また、本発明によれば、金属箔に波形状を塑性加工により形成しておき、その金属箔をコルゲート状に巻いて、金属製ハニカム構造体を形成することを特徴とする波壁ハニカム構造体の製造方法も提供される。

図面の簡単な説明

図1(a)(b)は、本発明に係る波壁ハニカム構造体の一実施形態を示す断面図である。

図2は、本発明に係る波壁ハニカム構造体の別の実施形態を示す断面図である。

図3は、本発明に係る波壁ハニカム構造体の更に別の実施形態を示す断面図である。

図4は、本発明に係る波壁ハニカム構造体の更に別の実施形態を示す断面

図である。

図 5 は、波壁ハニカム構造体を排ガス浄化用触媒担体として用いる場合の配置形態の一例を示す説明図である。

図 6 (a) ~ (c) は、本発明の波壁ハニカム構造体の押出成形に好適に用いられる口金の概略の構成と構造を示す断面図である。

図 7 は、排ガス浄化性能試験の結果を示すグラフである。

図 8 は、アイソスタティック破壊強度試験の結果を示すグラフである。

図 9 は、圧縮強度試験に供する試料の取り出し方と試料形状を示す説明図である。

図 10 は、圧縮強度試験の結果を示すグラフである。

図 11 は、耐熱衝撃性試験の結果を示すグラフである。

図 12 は、吸水性試験の結果を示すグラフである。

図 13 (a) (b) は、本発明に係る波壁ハニカム構造体の更に別の実施形態を示す断面図である。

図 14 は、本発明に係る波壁ハニカム構造体の更に別の実施形態を示す断面図である。

図 15 (a) ~ (e) は、本発明に係る波壁ハニカム構造体の更に別の実施形態を示す断面図である。

図 16 は、本発明に係る波壁ハニカム構造体の更に別の実施形態を示す断面図である。

図 17 (a) (b) は、本発明に係る波壁ハニカム構造体を微粒子除去用フィルターとして適用する場合の実施形態を示す断面図である。

図 18 (a) (b) は、本発明に係る波壁ハニカム構造体を排ガス浄化用触媒コンバータとして用いる場合の配置形態の一例を示す説明図である。

図 19 (a) (b) は、本発明に係る波壁ハニカム構造体を排ガス浄化用触媒コンバータとして用いる場合の配置形態の別の一例を示す説明図である。

図 20 (a) (b) は、本発明に係る波壁ハニカム構造体を排ガス浄化用触媒コンバータとして用いる場合の配置形態の更に別の一例を示す説明図である。

図 2 1 は、本発明に係る波壁ハニカム構造体を放電による電氣的なクーロンの作用を利用した排ガス浄化用触媒コンバータとして用いる場合の配置形態の一例を示す説明図である。

図 2 2 は、本発明に係る波壁ハニカム構造体をプラズマの作用を利用した排ガス浄化用触媒コンバータとして用いる場合の配置形態の一例を示す説明図である。

図 2 3 は、本発明に係る波壁ハニカム構造体を燃料電池システム用コンポーネントとして用いる場合の配置形態の一例を示す説明図である。

図 2 4 は、ハニカム構造体におけるセル密度とセル水力直径及び G S A との関係の一例を示す説明図である。

図 2 5 は、ハニカム構造体における隔壁表面粗さにおいて V a l l e y L e v e l を示す説明図である。

図 2 6 は、本発明に係る波壁ハニカム構造体を燃料タンク用エバポレーションシステムに用いる場合の配置形態の一例を示す説明図である。

図 2 7 は、本発明に係る波壁ハニカム構造体をサンドイッチパネルに用いる場合の配置形態の一例を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明するが、本発明が以下の実施の形態に限定されるものでないことはいうまでもない。

図 1 (a) (b) は本発明に係る波壁ハニカム構造体の一実施形態を示しており、セル通路方向（セル通路の通路方向を指す。）に垂直な断面（以下、「セル通路断面」という。）のセル形状が四角形（正方形）である通常のハニカム構造体の隔壁を波状に形成したものである。（以下、通常のハニカム構造体を「通常のハニカム構造体」または「平面壁ハニカム構造体」という。波壁ハニカム構造体とは、全て隔壁が波壁で構成されるものも含み、波壁が存在するハニカム構造体のことをいう。）

図 1 (a) は波壁ハニカム構造体 1 のセル通路断面を示しており、セル通路 2 の通路方向を Z 軸方向として、これに垂直な面に直交座標軸である X 軸、

Y軸を設定している。なお、図1(a)中には隔壁を波状としない場合、つまり通常のハニカム構造体における隔壁の位置が点線で示されている。また、図1(b)は図1(a)における線AA'を通り、セル通路2に平行な断面(Y-Z平面)を示しており、逆に、図1(a)は図1(b)中の線BB'を通るX-Y平面図である。

波壁ハニカム構造体1においては、複数のセル通路2が、その通路方向が互いに平行となるように形成されている。そして、セル通路2を隔てる隔壁3同士の交差部4は、セル通路断面においては所定ピッチDを保って規則的な位置に形成されている。

ここで、交差部4の所定ピッチDとは、セル通路断面が正方形である通常のハニカム構造体における交差部と同様に、また、交差部4のみの配置に着目すれば明らかなように、交差部4が四角セルの各頂点、つまり格子の交点に位置するように一定の間隔Dを保って位置していることをいう。また、交差部4が規則的な位置に形成されているとは、波壁ハニカム構造体1の場合には、四角セルの頂点、つまり格子の交点という規則的な位置に形成されていることをいう。従って、三角セルハニカム構造体や六角セルハニカム構造体では、三角セルや六角セルの頂点の位置が、交差部が形成される規則的な位置となる。

そして、交差部4を除いた隔壁3の壁面部5は、セル通路2の通路方向及びセル通路断面方向の両方向に波状に形成されている。前述したように、図1(a)は図1(b)のBB'におけるX-Y平面図であるから、図1(a)においてY軸の正方向に凸となっている壁面部は、Z軸方向に波形の1/2波長ずれた図1(b)中の線CC'におけるX-Y平面においては、Y軸の正方向に凹となる。同様に、Y軸の正方向に凹となっている壁面部は逆にY軸の正方向に凸となり、X軸方向についても同様である。

波壁ハニカム構造体1のように、セル通路方向とセル通路断面方向の両方向に隔壁3の壁面部5を波状に変形させて形成すると、隔壁3の表面積を大きくして、排ガスと隔壁3との相互作用を高めることができるのみならず、セル通路2の断面積はほぼ一定であるが断面形状が変化することで、セル通

路 2 内の排ガス流れを非定常として、より排ガスと隔壁 3 との相互作用を高めることが可能となる。こうして、触媒特性の向上が図られる。

図 2 は、本発明に係る波壁ハニカム構造体の別の実施形態を示しており、図 1 (a) と同様のセル通路断面の形態を示している。図 1 (a) のセル通路 2 では、セル通路 2 を形成する対向する 2 組の壁面部 5 のうち、一对の壁面部では互いに凸面同士が向き合い、また別の一对の壁面部では互いに凹面同士が向き合っていたが、図 2 に示した波壁ハニカム構造体 1 1 においては、セル通路 1 2 を形成する対向する 2 組の壁面部 1 5 において、2 組とも凸面同士若しくは凹面同士が向き合った構造となっている。

壁面部 1 5 をこのような形状とすると、セル通路 1 2 の断面積は通路方向において連続的に変化することとなり、排ガス流れが非定常となって、排ガスと隔壁との相互作用が更に大きくなり、浄化性能の向上が図られるという効果が得られる。

壁面部の凹凸の形成状態は、上記した波壁ハニカム構造体 1・1 1 の形態に限定されるものではない。つまり、各々のセル通路について、対向する一对の隔壁の壁面部は、一方の壁面部における凹凸と他方の壁面部における凹凸とが互いに凸面同士及び凹面同士が向かい合うように波状に形成してもよく、また、互いに凸面と凹面とが向かい合うように波状に形成しても構わない。

例えば、図 1 (a) や図 2 に示されるように、波壁ハニカム構造体 1・1 1 の縦方向と横方向の隔壁における壁面部 5・1 5 の凹凸は、1 つのセル通路 2 についてみると、凸面同士及び凹面同士が向かい合うように形成されているが、その形態（周期）が異なるだけである。従って、縦方向の隔壁については凸部同士及び凹部同士が向かい合う状態としたまま、横方向の隔壁については凹部と凸部が向かい合うよう状態とすることも可能である。

但し、縦方向と横方向の両方の隔壁について凹部と凸部が向かい合う構造とすると、先に特開平 5-1 2 3 5 8 0 号公報を引用して説明した通り、セル通路内でのガスの流れが定常的になり易く、良好な浄化性能が得られ難くなる問題を生ずる。

なお、波壁ハニカム構造体 1・1 1 では、圧力損失が高くなることは避けられない。この問題を回避するために、波壁ハニカム構造体 1・1 1 を排ガス浄化用触媒担体として用いる場合には、図 5 に示すように、特に排ガス温度が高く圧力損失の影響が大きくなるエンジン 9 2 近傍では、ハニカム構造体に触媒を担持させてなる触媒体を排ガスの流れ方向に 2 分割して、前方（エンジン 9 2 側）に波壁ハニカム構造体を用いた触媒体 9 5 を配置し、また、後方（排気口 9 9 側）に通常のハニカム構造体を用いた触媒体 9 6 を配置し、しかも波壁ハニカム構造体を用いた触媒体 9 5 の長さを、後方の通常のハニカム構造体を用いた触媒体 9 6 よりも短くするとよい。こうして圧力損失の影響を抑えながら、波壁構造による高浄化性能を活かすことが可能となる。また、前方に通常のハニカム構造体を配置し、後方には低セル密度の波壁ハニカム構造体を配置する構成でもよい。

また、波状に形成された隔壁における波状変形の程度を、中心部に対して外周部で大きくして、外周部では実質的にセル通路を排ガスが通過できない状態、つまり、実質的にセル通路が閉塞された状態とすることも好ましい。これにより、特開昭 4 9 - 6 3 8 2 1 号公報、特開昭 5 6 - 1 2 9 0 4 2 号公報に示されているように、ハニカム構造体の外周部からの放熱の防止と外周部の機械的な強化、外周部への余分な貴金属成分担持防止の効果を得ることができる。

隔壁の波状変形の量は、振幅で隔壁厚さの 1 5 0 % 以上とすることが好ましい。波壁の振幅が 1 5 0 % 未満であると、エミッション排出量低減効果が十分に得られない。これは波壁隔壁の振幅を大きくするに従い、セル通路内における排ガス流れの攪乱効果が高まるからであると考えられるが、波壁の波のうねりを大きくすると、即ち、振幅を増大すると、圧力損失の増加を招くので、圧力損失の許容限界を見極めながら適切に振幅を設定する必要がある。

さて、図 3 は本発明に係る波壁ハニカム構造体の更に別の実施形態を示す断面図であり、図 1 (a) と同様にセル通路断面を示している。図 3 に示した波壁ハニカム構造体 3 1 は、波状に凹凸が形成された壁面部 3 5 A と、平

面状の平らな表面を有する壁面部 3 5 B とが混在した形態を有している。セル通路 3 2 は、隣り合う 2 辺を形成する隔壁が平面状であり、別の隣り合う 2 辺を形成する隔壁が波形に形成されている。このような波壁ハニカム構造体 3 1 は、セル断面の形状が正方形である通常のハニカム構造体における平面状の隔壁を、1 枚飛ばしに波状に形成したものとも言える。

波壁ハニカム構造体 3 1 のように、波状の壁面部 3 5 A と平面状の壁面部 3 5 B とを混在させた形態とした場合には、その触媒性能や機械的強度といった特性は、後述するように、全隔壁を波状とした場合と全隔壁が平面状である従来の場合の中間的な特性を示す。全隔壁を波状とした場合には圧損が大きくなることから、波壁ハニカム構造体 3 1 は、圧損の増大を抑えつつ、触媒性能の向上を図る場合等に好適に利用することができる。

図 4 は、図 3 と同様に、波状の隔壁 4 5 A と平面状の隔壁 4 5 B を混在させた波壁ハニカム構造体 4 1 のセル通路断面を示した断面図である。波壁ハニカム構造体 3 1・4 1 の両者を比較すると、波状に形成された隔壁 3 5 A・4 5 A における凹凸の向きが異なっていることがわかる。つまり、セル通路断面の断面積は、通路方向において、波壁ハニカム構造体 3 1 ではほぼ一定であるが、波壁ハニカム構造体 4 1 では連続的に変化して断面積の広い部分と狭い部分とが形成される。従って、波壁ハニカム構造体 4 1 では、波壁ハニカム構造体 3 1 と比較して、排ガス流れが非定常となって、排ガスと隔壁との相互作用がより大きくなり、浄化性能の向上が図られるという効果が得られる。

本発明の波壁ハニカム構造体では、波状に形成された隔壁によって形成されるセル通路を、不連続に現れるようにすることも好ましい。波壁で構成されているセルの領域がハニカム構造体全体に一様に形成されておらず、波壁で構成されているセル領域と、全ての隔壁が外壁を含めた通常隔壁である平面壁隔壁セル領域が混在した状態とすることで、ハニカム構造体に流入流出する際の流体の流れが攪乱され、セル通路の入口出口における流体とセル隔壁との接触効果を更に高めることが可能である。

図 15 (a) ~ (e) は、その波壁ハニカム構造体の実施例を示す断面図

であり、セル通路に対して垂直断面を示している。ハニカム構造体断面は円形のほか、楕円形状や長円形状、異型断面形状等もあり、ハニカム構造体への流体流入速度分布を調整して流速分布の均一化をはかることも可能である。その断面は、波壁セル通路 2 1 と平面壁セル通路 2 2 とが種々のパターンで配置されている。

図 1 5 (a) ~ (c) は、断面において同心円を描くように、平面壁セル通路 2 2 で構成される領域と波壁セル通路 2 1 で構成される領域とが交互に現れている波壁ハニカム構造体の例であり、図 1 5 (d) は、断面において波壁セル通路 2 1 の中に、平面壁セル通路 2 2 で構成される領域が田の字を描くように一定の幅の線状に配置された波壁ハニカム構造体の例であり、図 1 5 (e) は、断面が楕円形で、平面壁セル通路 2 2 の中に、波壁セル通路 2 1 で構成される領域がほぼ方形状に配置された波壁ハニカム構造体の例である。

本発明はこれらの例のように、一定のパターンで波壁セル通路 2 1 と平面壁セル通路 2 2 とが配置されることに限らないが、波壁ハニカム構造体として圧力損失をより低減させつつ通過するガス等の偏りが起こし難くするためには、圧力損失の大きい波壁セル通路 2 1 のセル通路に対して垂直断面における分布を偏らないようにすることがより好ましい。

図 1 3 (a) (b) は、本発明に係る波壁ハニカム構造体の更に別の実施形態を示しており、図 1 (a) (b) と同様に、セル通路の通路方向を Z 軸方向として、これに垂直な面に直交座標軸である X 軸、Y 軸を設定している。図 1 3 (a) は、セル通路に平行な断面、即ち、連続した隔壁の一部分を示す断面 (Y-Z 平面) の図であり、図 1 3 (b) は、図 1 3 (a) の部分拡大断面図である。

図 1 3 (a) (b) に示す波壁ハニカム構造体 6 1 においては、セル通路方向に形成された波状の壁面部における凸の最高部及び凹の最低部を結ぶ線が、当該壁面上であってセル通路方向に垂直方向 (Y-Z 平面であって Y 方向) に、波状に形成されている。

比較すれば、図 1 (a) (b) に示す波壁ハニカム構造体 1 では Y-Z 平面

であってY方向に波の起伏を見たときに、凸面と凹面が交互に現れ、凸面の頂点を結ぶ線は図1 (b) に示すように直線状であるが、これに対して図1 3 (a) (b) で示す波壁ハニカム構造体6 1では、凸面と凹面はそれぞれ連続していて、その波、換言すれば凸高部の線6 及び凹底部の線7 は規則的に蛇行している。山に例えれば、図1 (a) (b) に示す波壁ハニカム構造体1 1ではY-Z平面であってY方向にその山を見たときに、山の頂上を結ぶ線は直線状であるが、これに対して図1 3 (a) (b) で示す波壁ハニカム構造体6 1では、山は山脈であって、その稜線が規則的に蛇行している。

波壁ハニカム構造体6 1のように、セル通路方向とは垂直方向に凸高部の線6 及び凹底部の線7 が波状になるように形成すると、ハニカム構造体の断面方向におけるクッション性が高まり、強度、及び、耐熱衝撃性も向上するのみならず、セル通路の断面積は、図2 に示す波壁ハニカム構造体1 1にも増してセル通路方向において連続的に大きく変化することとなり、排ガス流れが乱流となって、排ガスと隔壁との相互作用をより大きくでき、浄化性能の向上が図られる。

波壁ハニカム構造体6 1では、凸高部の線6 上において、平面壁を基準としたときの凸部の高さは一定であっても変化していてもよく、例えば、図1 3 (b) に示す凸高部の線6 上のP 点が最も突出していてQ 点は稍低くすることも好ましい。山に例えれば、凸高部の線6 が稜線であって、P 点が頂上、Q 点が鞍部である。このように更に凹凸に変化を付けることで、排ガス流れの乱流化がすすみ、排ガスと隔壁との相互作用が更に高まる。

また、セル通路方向とは垂直方向に形成される凸高部の線6 及び凹底部の線7 の規則的な蛇行は、図1 3 (a) に示されるようなセル通路1 つ毎に凸高部の線6 及び凹底部の線7 の方向が変わるパターンや、図1 4 のようにセル通路2 つ毎に凸高部の線6 及び凹底部の線7 の方向が変わるパターン等に限られるものではない。

上記したように、このような波壁ハニカム構造体では、セル通路断面方向におけるクッション性が更に高まり、アイソスタティック強度及び耐熱衝撃性の向上をはかることが可能となり、更に、セル内での流体の流れとセル隔

壁との接触効果を一層高めることが期待できる。一例として、セル隔壁厚さ 0.050mm、セル密度 900 c p s i のセル構造において、ハニカム構造体の外径 ϕ 100mm、長さ 150mm、外壁厚さ 0.15mm の波壁ハニカム構造体（コージェライトハニカム構造体）を作製し、同一セル構造で同一サイズの通常の平面壁で構成されたハニカム構造体と、アイソスタティック強度を比較した結果、平均で約 10% の強度向上が認められ、また、耐熱衝撃性も平均で約 5% の向上が認められたという結果がでている。

セル隔壁厚さ 0.010～0.120mm において、セル密度 200～600 c p s i の範囲の比較的高開口率を有する低セル密度セル構造のハニカム構造体においても、上記と同様の効果が確認されている。このことは、アイソスタティック強度レベルが低くなる低セル密度ハニカム構造体の強度改善手段として波壁構造が有効であることを示している。当然、900 c p s i を越えるセル構造、例えば 1200 c p s i などにおいても上記効果は何ら変わることはない。

図 16 は、本発明に係る波壁ハニカム構造体の更に別の実施形態を示しており、セル通路断面の形態を示している。波壁ハニカム構造体 16 の外周部から内部にかけてリング状に、単数あるいは複数のセルが外壁を含めた通常隔壁、即ち、平面壁で構成されており、その内部がほぼ円状に波壁隔壁で構成されたセルを含む領域であり、リング状の平面壁隔壁領域である平面状厚壁部 24 の隔壁厚さが、内部の波壁隔壁を含む領域である波状薄壁部 23 の隔壁厚さよりも適度に段階的に厚くすることで、全体を波壁構造とするよりもハニカム構造体のアイソスタティック強度を向上することができる。

一例を挙げれば、波状薄壁部 23 の隔壁厚さ 0.035mm、外周部から 14 セル内側までが平面状厚壁部 24 であって、外周部から 10 セル内側までの隔壁厚さが 0.115mm、その内側 4 セル分の領域の隔壁厚さが 0.075mm の、セル密度 900 c p s i のセル構造で、ハニカム構造体の外径 ϕ 110mm、長さ 150mm、外壁厚さ 0.15mm の図 16 に示す波壁ハニカム構造体 16（コージェライトハニカム構造体）を作製し、同一セル構造で同一サイズの全体が波壁隔壁構造を有する波壁ハニカム構造体と、

アイソスタティック強度を比較した結果、平均で約15%の強度向上が認められたという結果が出ている。

次に、上記した波壁ハニカム構造体の製造方法について説明する。本発明の波壁ハニカム構造体の製造には、従来のハニカム構造体の製造において最も一般的に用いられる押出成形法を改良して用いることができる。図6(a)～(c)の断面図に、押出成形に用いる口金50の概略の構成と構造を示す。ここで、図6(a)は図6(c)におけるAA'断面を、図6(b)は図6(c)におけるBB'断面を示している。

口金50は、大きくは貫通孔52A・52Bが形成されたバックプレート51と裏孔53が形成された裏孔通路部材54、及びスリット55が形成されたスリット部材56から構成される。ここで、バックプレート51に形成された貫通孔52A・52Bの孔径や孔深さ(バックプレート厚さ)を変えることで、成形原料(以下、「原料」という。)の流動に対する抵抗を変えることができ、これによって原料の押出流量を調整することができる。

また、裏孔通路部53は原料をスリット55に導く通路の役割をしており、一般には、ハニカム構造体における隔壁の交差部と裏孔53の中心が一致するように配置される。スリット部材56は、ハニカム構造体の形状、構造を定めるもので、スリット55から押し出された原料が隔壁を形成する。

原料は、貫通孔52A・52B、裏孔53、スリット55の順でこれらの空間を通過するが、ある裏孔53から出てきた原料とその隣の裏孔53から出てきた原料は、お互いにスリット55内を流動して、両方の裏孔53間のスリット55内において合流し、密着してハニカム構造体の隔壁を形成しながら連続的に押し出される。

ここで、隣接する2カ所の裏孔53に着目すると、一方の裏孔53から出てくる原料流量と他方の裏孔53から出てくる原料流量が等しければ、ハニカム構造体の隔壁は真直に形成されて通常ハニカム構造体を得られる。しかし、隣接する2カ所の裏孔53の原料流量に相対的な違いがあると、スリット55内における原料の流れのバランスが崩れて、ある部位では原料が多く出ようとするために隔壁が曲げられることとなる。

押出成形時には、この隔壁を曲げる力が加振力となって、セル通路方向に隔壁が振動して波打ち、また、セル通路断面方向では、1つの隔壁が曲げられると、その反動で隣り合う隔壁は反対方向に曲げられるので、セル通路断面方向でも見ても一列上に並ぶ隔壁を見た場合には、波打つようになるものと考えられる。

本発明では、このような原料流量に差を設けることによって、ハニカム構造体の隔壁を波状に形成する。具体的には、バックプレートに形成された貫通孔の孔径を外周部から中心部に向かって連続的に変化させるか、或いはバックプレートを外周部から中心部に向かって厚みが薄くなるような凹状或いはその逆とする。これにより、外周から内部に向かって原料流動抵抗を連続的に変化させて、隣接する貫通孔の流動抵抗に差異を設けることが可能となり、先に図1、図2に示したような全ての隔壁が波状に形成された波壁ハニカム構造体1・11を得ることができる。

また、図6(a)～(c)に示されるように、貫通孔52Aを格子状に配し、また、四角形を形成する4個の貫通孔52Aの中心に貫通孔52Bが位置するように貫通孔52Bを格子状に配し、かつ、貫通孔52Aと貫通孔52Bの孔径を異ならしめたバックプレート51を用いると、大きい径の貫通孔52A間を結ぶ位置に形成される隔壁は波状に形成され、小さい径の貫通孔52B間を結ぶ位置に形成される隔壁は真直状に形成される。こうして、先に図3、図4に示した波状の隔壁と平面状の隔壁を混在させた波壁ハニカム構造体31・41を得ることができる。

さて、本発明の波壁ハニカム構造体を製造するに当たって用いられる材料としては、コーゼライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素等といった各種のセラミックス材料、若しくは、ステンレス鋼といった種々の耐熱性金属材料、アルミニウム合金、あるいは、活性炭、シリカゲル、ゼオライト等の吸着材料を挙げることができる。セラミック材料においては、1種類でもよく、又、それらの複合物でもよい。

これらの材料の他にも、押出成形できる材料であれば、成形口金の構成に

より波壁ハニカム構造体を得られるので、上記した材料に異種材料粒子や繊維を分散複合化させた材料や樹脂等の高分子材料、押出成形後に隔壁表面に被覆したもののでも同様の効果が期待できる。また、金属箔をコルゲート状に巻いてハニカム形状とする場合でも、あらかじめ、箔に波形状を形成しておくことで、同様に波壁ハニカム構造体を得ることができる。

更に、使用する材料の気孔率は45～80%であることが好ましい。隔壁を波壁とすることで通常の平面壁隔壁構造よりも単位容積あたりでの隔壁容積が増えるので、ハニカム構造体の熱容量が増大することになる。従って、触媒担体として捉え触媒の暖気性を考慮すると不利であるが、ハニカム構造体の材料気孔率を増大させることで、ハニカム構造体の熱容量増大を抑制することができる。自動車排ガス浄化用触媒担体として一般には材料気孔率25から35%のコーゼライト質ハニカム構造体が用いられているが、本発明の波壁ハニカム構造体では、この材料気孔率を45%以上80%以下とすることが好適である。

45%以上とすることで、隔壁の熱容量が低減するだけでなく、隔壁表面に開口した細孔により、隔壁表面の凹凸が激しくなり、排ガスとの接触効果が一層向上するとともに、隔壁に通気性が付与されるので、隔壁内部細孔も活用され始める。通気性付与により、微粒子状物質用のフィルターとしても利用が可能となる。気孔率が80%を越えると材料強度が極端に低下することと、隔壁における空隙率が大きくなり過ぎて排ガスとの接触効率がかえって低下してしまう。

図17(a)(b)は、本発明に係る波壁ハニカム構造体を微粒子除去用フィルターとして適用する場合の実施形態を示す図で、これに示されるような微粒子除去用フィルターでは、一例として、隔壁厚さ0.3mm、セル密度300cpsi、外径φ144mm、長さ152mmで、気孔率65%の波壁ハニカム構造体17（コーゼライト質ハニカム構造体）を作製し、同じコーゼライト材質により、ハニカム構造体の両端面のセル通路2を交互に目封じ8を施すことで、排ガスが多孔質のセル隔壁3を通過するようにした微粒子除去用フィルターを作製したところ、ディーゼルエンジン排気管の途

中に設置してフィルターの微粒子状物質捕集効率を測定した試験結果では、通常の平面壁隔壁構造によるフィルターよりも波壁隔壁構造の方は、捕集効率が平均で約10%向上したという結果が出ている。また、材質を炭化珪素とした波壁ハニカム構造フィルター体でも同様の効果を確認されている。更に、炭化珪素を材料に用いた場合には、耐熱衝撃性が通常の平面壁隔壁構造の場合よりも平均で約20%向上するという結果もある。

本発明に係る波壁ハニカム構造体を微粒子除去用フィルターとして適用する場合においては、その隔壁厚さを0.20~1.20mm程度とし、セル密度は50~600cps i程度が望ましい。この程度の厚さで、波壁隔壁が濾過層として用いられても、使用に耐えうる必要な強度が確保される。隔壁厚さが0.20mmより薄いと、隔壁での粒子捕捉性能が大幅に低下する。また、1.20mmよりも厚いと隔壁での通気抵抗が急増するので好ましくない。セル密度が50cps iより少ないと隔壁表面積が小さすぎて、圧力損失レベルが高くなりすぎる。600cps iよりも多いと、セル開口面積が小さくなり過ぎて、微粒子状物質や金属スケールなどにより、セルが容易に閉塞されて好ましくない。

また、微粒子除去用フィルターとして適用する場合においては、波壁ハニカム構造体を容易に交換可能なカートリッジタイプとして設計しておけば、メンテナンス作業が簡単になるので好ましい。微粒子状物質の他にも、エンジン側からの酸化スケール片などの金属異物あるいは微粒子状物質が処理された後に残るアッシュ成分により、波壁ハニカム構造体フィルターの目詰まりが進行して、圧力損失が上昇する。これらの成分は触媒での処理が困難なため、圧力損失が許容レベルに達した時に該ハニカム構造体を交換するカートリッジタイプとすることでシステムを非常に長期にわたって使用することが可能となる。

本発明の波壁ハニカム構造体は、触媒担体としても好適に用いられる。波壁構造により、隔壁表面に担持された触媒成分と排ガスとの接触反応が促進され、触媒反応促進の結果、触媒反応熱が発生し、排ガス温度が早期に上昇し触媒活性に有利であり、特にエンジンのコールド始動直後での暖気性が改

善されるため、HC、NO_x、CO排出量を、通常のハニカム構造体よりも低減することが可能となる。また、HC、NO_x、COの気体成分だけでなく、ディーゼルエンジンから排出されるパティキュレートマターの成分である炭素を核とした固形成分や、燃料や、オイルの未燃焼成分であるSOF分の微粒子状物質を、隔壁を波壁構造にすることで通常の平面壁よりも補足し易くなり、同時に、温度がより上昇して活性化した触媒の作用により、効率的に微粒子状物質を浄化することが可能となる。通常の平面壁ハニカム構造体では、微粒子状物質は隔壁表面に補足され難く、セル通路内ではガス流れがほとんど層流状態であるため、特に粒径の細かい微粒子状物質ほどセル通路をそのまま通過し易い。本発明のように波壁隔壁構造とすることで、粒径の細かい微粒子状物質がそのまま通過することなく隔壁表面で補足することが可能となる。

微粒子状物質を排ガス中から除去するには、ハニカム構造体のセル隔壁を十分な通気性を持たせるだけの多孔質にし、構造体両端面のセル通路出入口を千鳥状に交互に目封じすることでフィルター構造として、排ガスを強制的にセル隔壁内を通過させて微粒子状物質を隔壁で物理的に補足することが多い。このようなフィルター構造による方法では、隔壁表面や隔壁内部細孔内に微粒子状物質が堆積するため、フィルター構造体の圧力損失が急増してしまう。この場合、定期的に堆積した微粒子状物質をフィルター上流に備えられたヒーターによる排ガス加熱により燃焼除去する等を行い、フィルターを再生し圧力損失を回復させている。あるいは、フィルターの隔壁に触媒成分を担持して、その作用により微粒子状物質を処理しフィルターを再生したり、フィルターの上流に酸化触媒を設置して、その触媒作用により、フィルターに堆積した微粒子状物質を処理しフィルターを再生している。しかしながら、これらの方法では再生までに圧力損失の急増を避けることは難しく、また、再生後にはアッシュ成分が隔壁に堆積していくので、長期的にはセルの目詰まりを促し、圧力損失上昇を招く。

本発明では、上記したような図17(a)(b)に示す波壁ハニカム構造体17(微粒子除去用フィルター)に加えて、波壁ハニカム構造体に触媒担持

して、微粒子状物質の補足性と触媒との接触反応性を高めることで、目封じ8を施したフィルター構造とした場合の微粒子状物質捕集性能を向上することができる。また、目封じ構造を有さない場合でも、触媒担持することで、微粒子状物質捕集性能は通常の平面壁よりも向上し、触媒との接触反応活性化による温度上昇も起るので、微粒子状物質を処理することが可能である。この効果は、セル密度を増大させて隔壁表面積を増大させ、また、隔壁厚さを減少させて熱容量を低減させることで、一層の向上が期待できる。セル密度を増大させると、触媒と排ガスとの接触面積を高められ、セル通路の水力直径が減少するので、微粒子状物質がセル通路を貫通し難くなり、隔壁への補足性を向上させる。

このような触媒担体として用いられる波壁ハニカム構造体においては、その隔壁厚さは、0.010～0.120mm程度とすることが好ましい。これによって、波壁化によるガス通過時の圧力損失の増加を抑えることができ、触媒を担持する場合に問題となる高熱容量化を抑制できる。壁厚を0.1mm以下とすると、圧力損失、熱容量を更に低下させることができ、なお好ましい。しかしながら、隔壁の厚さが薄すぎると、隔壁自体の強度が不足するため、隔壁厚さは0.010mm以上とするのがよい。また、隔壁が金属材料の場合には、薄すぎると高温環境下での耐酸化性あるいは耐食性の大幅な低下を招くため好ましくない。

また、セル密度は200～3000cps i程度とすることが望ましい。隔壁厚さを薄くすることと同様に、触媒を担持する場合に問題となる高熱容量化を抑制でき、また、ハニカム構造体に必要な強度が確保される。更には、GSA（幾何学的表面積）が十分に大きくとれ、ガスと隔壁の接触効率が向上する。セル密度が200cps iより少ないと隔壁表面積が小さすぎて、触媒性能向上が不十分である。通常の平面な隔壁を有するハニカム構造体を用いてもセル密度を増加するほど触媒浄化効率は向上するが、1000cps iあたり以上になると触媒浄化効率は頭打ちとなる。一方で、波壁ハニカム構造体を用いると、1000cps iあたりを超えても触媒浄化効率は頭打ちとならなかった。しかしながら、セル密度が3000cps

i あたりを超えると、触媒浄化効率の向上が少なくなった。

図 24 に、平面壁ハニカム構造体のセル密度とセル内の水力直径との関係線 34、及び、セル密度と幾何学的表面積 GSA との関係線 33 の一例を示す。この図からわかるように、セル密度が増加するに従い水力直径が減少するが、1000 cpsi あたりから減少度合いが少なくなり、3000 cpsi あたりから更に少なくなる。水力直径が小さくなることで、セル内での排ガス中の分子と隔壁表面との空間距離が縮まり、ガス分子と隔壁表面との接触確率が増大するので、1000 cpsi ~ 3000 cpsi あたりまでは急激にガス分子と隔壁表面との接触確率が増大することで触媒浄化効率が改善されるものと考えられる。

一方で、セル隔壁の幾何学的表面積 GSA (Geometric Surface Area) は、セル密度増加に伴い増大するが、1000 cpsi あたりから増大度合いが小さくなり、3000 cpsi あたりから更に小さくなる。GSA 増加に伴いガス分子と隔壁表面との接触面積が増大するので、1000 cpsi あたりまでは、水力直径減少と GSA 増大の相乗効果により触媒浄化効率が向上すると考えられる。しかし、1000 cpsi あたりを超えると、水力直径減少と GSA 増大の両方の度合いが低減するので、通常隔壁のハニカム構造体では、触媒浄化効率向上が頭打ちになったと考えられる。更には、GSA 増大に伴う触媒成分の分散効果が過剰になり、触媒成分が希薄になったことも一因と考えられる。波壁ハニカム構造体を用いることで、セル通路内でのガス流れが非定常となり、更にセル水力直径が変化することでガス分子と隔壁表面の接触作用が大幅に改善されるので、1000 cpsi あたりを超えて 3000 cpsi あたりまでも触媒浄化性能向上が頭打ちにならないと考えられる。3000 cpsi あたりを超えると上記の GSA 増大による逆効果で頭打ちになったと考えられるが、触媒担持量を増加することで、ある程度の改善は期待できる。

図 18 (a) (b) は、本発明に係る波壁ハニカム構造体を排ガス浄化用触媒コンバータとして用いる場合の配置形態の一例を示す説明図である。既

に、図 5 にて説明したように、本発明の波壁ハニカム構造体は、好適に自動車排ガス浄化用触媒担体として用いることができる。図 18 (a) は、前段の排気上流側に波壁ハニカム構造体 18、後段の排気下流側に平面壁ハニカム構造体 28 を直列につないで一つのコンバーター内に収納した排ガス浄化用触媒コンバータシステム 97 である。この場合、前段の波壁ハニカム構造体 18 は、いわゆる触媒の *Light-off* 機能を有しており、エンジン始動後早期に触媒を活性化させ、排ガス温度を上昇せしめ、エンジン始動直後における後段の触媒を早期に活性化させ排ガス中の有害成分を浄化させる。前段は触媒の着火目的であり、故に、ハニカム構造体 18 は比較的小容量の方が好ましく、ハニカム構造体 18 の長さを短くすることができ、圧力損失の低減にも寄与する。

図 18 (b) に示すように、一つのコンバーター内に収納するのではなく、前段と後段を別々のコンバータとして、切り離して設置搭載することも可能である。こういった排ガス浄化用触媒コンバータシステム 98 では、自動車の排気系の設計において自由度が増すので好ましい。波壁ハニカム構造体 18 は耐熱衝撃性にも優れるので、排気上流でエンジン近傍に設置されるケースには適している。

図 19 (a) に示すように、波壁ハニカム構造体 19 と平面壁ハニカム構造体 29 を交互に複数個直列配置することで、触媒浄化性能を一層高めた排ガス浄化用触媒コンバータシステム 91 とすることも可能である。

また、図 19 (b) に示すように、後流側に波壁ハニカム構造体 19 を用いる排ガス浄化用触媒コンバータシステム 93 とすることもある。この場合、エンジンのコールド始動直後の触媒活性向上よりも、コールド始動後の触媒浄化性能を大幅に向上させたい場合あるいは、波壁ハニカム構造体 19 で微粒子状物質を補足、処理させたい場合に好適である。

図 20 (a) (b) は、本発明に係る波壁ハニカム構造体を排ガス浄化用触媒コンバータとして用いる場合の配置形態の更に別の一例を示す説明図である。

図 20 (a) に示すように、前段あるいは上流側に触媒担体としての波壁

ハニカム構造体 20 を配置し、後段あるいは下流側に波壁ハニカム構造体である微粒子除去用フィルター 30 を配置した排ガス浄化用触媒コンバータシステム 90 も提案される。後段あるいは下流側に設けたフィルターは、波壁ではない通常のハニカム構造体を用いても構わない。当然ながら、図 20 (a) のようにハニカム構造体を分けてそれぞれ金属ケース 89 に格納しなくても、図 20 (b) のように触媒担体とフィルターを 1 つの金属ケース 89 に格納して設計することも可能である。

また、本発明の波壁ハニカム構造体は、このような各種内燃機関排気ガスの浄化触媒用担体、特に自動車排ガス浄化触媒用担体として好適に用いられる他、ハニカム構造体に電荷チャージして電氣的に微粒子を吸着する排ガス浄化システム、または、ハニカム構造体を用いて非熱平衡プラズマ (Non-thermal Plasma) やマイクロ波放電プラズマにより排ガスを浄化するシステム、更には、各種の脱臭用触媒担体、或いは燃料電池の改質触媒用担体といった各種の化学反応機器用担体等としても、好適に用いることができる。

図 21 に、浮遊状微粒子物質やダイオキシン除去など固定発生源からの排ガス浄化で利用されている高圧コロナ放電による静電式集塵方式の排ガス浄化システム 86 をしめす。このシステムにおいて、波壁ハニカム構造体 40 を利用すると、クーロン力の助けと波壁の相乗効果により微粒子状物質の波壁での捕捉性を高めることができる。この例では、内部をくり貫いたドーナツ状の波壁ハニカム構造体 40 を用いて、その中に、針状放電負電極 39 を挿入する構造となっている。また、波壁ハニカム構造体 40 のセル内に細い放電電極を挿入することでもよい。ハニカム構造体を金属製とすることで、ハニカム構造体自体を接地電極 38 とすることもできる。

また、図 22 に示すように、波壁ハニカム構造体 40 に高圧電源 37 からパルス状に高電圧を負荷することで、排ガス通路内を電離してプラズマ化し、排ガスに生成される活性種 (ラジカル) による酸化反応を起こす非熱平衡プラズマ、あるいは、マイクロ波放電などのプラズマによる方法を利用した排ガス浄化システム 87 によって、排ガス浄化効果を更に高めることが可能で

ある。また、波壁ハニカム構造体40に触媒を担持しておけば触媒の補助効果により一層効果的である。トルマリン（Tourmaline 電気石）成分を利用してラジカルな反応を促進させることも有効である。

燃料電池システムのコンポーネントにおいても波壁ハニカム構造体が利用できる。燃料電池システムとしては、自動車用あるいは比較的小規模なコージェネレーションシステムとの組み合わせも考えられる分散型発電システム、または、可搬型電源として使われる固体高分子型（PEFC）燃料電池システムなどがある。

図23は、固体高分子型燃料電池システムの一例である。燃料電池システムでは、燃料電池の改質装置67に導入されるメタノール、天然ガス、改質用に調質されたガソリンなどの燃料58から、早期に水素72を取り出して、燃料電池スタック65へ送り込み、燃料電池スタック65にて効率的に水素72と酸素を反応させて電気を取り出すことが、改質器63の効率、ひいては、燃料電池システム全体の稼動効率を高める上で必要である。改質器63内の触媒温度を早期に上昇させることが重要であり、これは排ガス浄化用触媒と同じ作用であり、波壁ハニカム構造体を用いることが改質器63の効率を高める上で有効であるとともに、改質器63のコンパクト化が可能となる。改質器63においては、従来はペレット触媒が利用されていたが、ハニカム構造体の利用により、低圧力損失かつ高表面積、低熱容量の改質触媒を構成することが可能であり、波壁ハニカム構造体の利用で一層の効率化が可能である。また、同様に燃料電池スタック65においても、一般にはカーボン質のセパレータと固体高分子の電解質膜を積層した構造となっており、ハニカム構造体が利用でき、波壁ハニカム構造体を用いることで高効率化とそれに伴うコンパクト化が可能となる。水素分離膜フィルタとしての利用も考えられる。本例においては、改質器63の構造は、脱硫器62を通過した燃料58と水蒸気が波壁ハニカム構造体を用いた触媒内を通過するようになっている。中大規模な分散型発電や大規模発電として使われる固体電解質型（SOFC）燃料電池においても同様である。

最近の排ガス規制強化により、自動車走行中に排出される成分のみならず、

自動車に搭載されている燃料タンク、あるいは、燃料補給施設の燃料タンクからの燃料揮発成分をも漏出抑制が要求されてきている。図 2 6 に、波壁ハニカム構造体を燃料タンク用エバポレーションシステムに用いる場合の一例を示す。自動車用の燃料タンク 5 7 からの燃料揮発成分 5 9 の漏出抑制には、一般に活性炭等の吸着材がキャニスタに利用されているが、このような燃料揮発成分 5 9 の漏出を効果的に抑制するエバポレーションシステムにも、波壁ハニカム構造体 2 5 あるいは波壁ハニカム構造体 2 5 を有するフィルタが利用できる。

ハニカム構造体はサンドイッチパネルとしてクッション性を兼ね備えた軽量構造部材としても実用化されており、ダンボールや建材に利用されており、飛行機翼にはアルミ合金製が使われているが、図 2 7 に示すようなサンドイッチパネルでも波壁ハニカム構造体 2 6 とすることで、クッション性を高めることができる。

(実施例) 次に、本発明の波壁ハニカム構造体の特性について、従来のハニカム構造体と比較しながら説明する。

原料として、タルク、カオリン、アルミナを主原料とするコージェライトに、水とバインダーを調合、混練したものを、前述した厚みを変化させた凹形状を有するバックプレートを用いて、また、貫通孔の孔径を異ならしめたバックプレートを用いて、図 1 (a) (b) 記載の全隔壁が波状に形成された波壁ハニカム構造体 1 (実施例 1) と、図 3 記載の波状の隔壁と平面状の隔壁を混在させた波壁ハニカム構造体 3 1 (実施例 2) を成形し、乾燥後に所定長さに切断して焼成し、本発明品を得た。

また、比較用として、隔壁に波状の変形のないセル通路の断面形状が正方形である通常のハニカム構造体 (比較例 1) を、実施例 1、2 と同じ材料を用いて作製した。作製した実施例 1・2 及び比較例 1 は、隔壁厚さ: 0. 0 9 mm、セル密度: 4 0 0 c p s i (6 2 個 / c m²)、ハニカム構造体外径: 1 0 0 mm、ハニカム構造体長さ: 1 5 0 mm、外壁厚さ: 0. 2 5 mm であり、波壁における変形量は振幅で 0. 2 mm (隔壁厚さの約 2 倍) で、セル通路方向

における波のピッチ（１波長）は約１．３mmであった。また、材料気孔率は約３５％、４０～８００℃でのセル通路方向の平均熱膨張係数は約 $0.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

なお、更に比較例２として、同じ隔壁厚さでセル密度が９００cpsi（１４０個/ cm^2 ）であるセル数を２倍以上に増やした隔壁に変形のない通常のハニカム構造体も作製した。

（浄化性能試験）

得られたハニカム構造体に γ -アルミナ成分をウォッシュコートし、そのコート層に白金、ロジウム、パラジウムの貴金属成分を担持することで触媒体を製作し、この触媒体を金属容器内にセラミック繊維マットを用いて把持することで、触媒コンバータを製作した。触媒（貴金属成分）担持量は、ハニカム構造体の単位容積当りの担持質量が同じとなるようにし、また、各ハニカム構造体は同一サイズであることから、担持量も同一とした。

作製した触媒コンバータを、４気筒２．３リットルのガソリンエンジンを搭載した１９９８年モデルの車両の床下位置（エンジンから１１００mmの距離）に搭載して、米国の代表的な排ガス規制モードFTP-75による浄化性能試験を実施した。なお、触媒コンバータはこのモード試験の前に別エンジンによる８５０℃×５０時間のエージング処理を施している。

試験結果を図７に示す。図７においては、比較例１の排出量を基準としてその他の試料の結果を標準化して示している。実施例１では、比較例１の同じ４００セルの通常品と比較して、ハイドロカーボン（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）の排出量が大幅に低減することが確認された。また、別の比較例２の９００セル品と比較しても、優れた浄化性能を示すことが確認された。

ところで、前述の通り、隔壁を波状に形成した波壁ハニカム構造体（実施例１）を用いた場合には、同一セル密度の通常品（比較例１）や高セル密度品（比較例２）と比べて、優れた浄化性能を示すが、圧力損失が高セル密度品よりも高いために、エンジン出力や燃費上は不利な点を有する。そこで、全隔壁を波状に形成するのではなく、実施例２の波壁ハニカム構造体のよう

に、部分的に隔壁を波状に成形することで圧力損失を高セル密度品とほぼ同等にすることができる。

実施例 2 の波壁ハニカム構造体を用いたコンバータについて、前述の浄化性能試験を実施したところ、図 7 に示されるように、HC 等の各エミッションの排出量は、実施例 1 と比較すると増加したが、比較例 1 よりも浄化性能は良好であり、また、比較例 2 と比べても、特に CO と NO_x 浄化性能については優れていることが確認された。

(アイソスタティック破壊強度試験)

アイソスタティック破壊強度試験は、ゴムの筒状容器にハニカム構造体を入れてアルミ製板で蓋をし、水中で等方加圧圧縮を行う試験であり、コンバータの缶体にハニカム構造体が外周面把持される場合の圧縮負荷加重を模擬した試験である。アイソスタティック強度は、ハニカム構造体が破壊したときの加圧圧力値で示され、社団法人自動車技術会発行の自動車規格（JASO 規格）M505-87 で規定されている。自動車排ガス浄化用触媒コンバータは、通常、ハニカム構造体の外周面把持によるキャニング構造を採用しており、当然のことながらアイソスタティック破壊強度は、キャニング上、高いことが好ましい。

実施例 1・2 と比較例 1 とを用い、ハニカム構造体の側面全面に水圧で圧縮力を負荷するアイソスタティック強度試験を実施した結果を、比較例 1 の測定値を基準とし、その他の試料の結果を標準化して、図 8 に示した。実施例 1 の波壁ハニカム構造体は比較例 1 に比べて、高いアイソスタティック破壊強度を示した。これは、比較例 1 のような通常のハニカム構造体品の場合には、ハニカム構造体中に、製造時の条件等に起因する隔壁の変形やセル格子の歪み部分が存在すると、その部位を破壊起点として比較的低い強度で破壊することによるものと考えられる。一方、隔壁が波状に形成された実施例 1 の場合には、波壁による圧縮力の吸収がハニカム構造体全体で起こるために、破壊強度が高められているものと考えられる。このような原因に基づき、実施例 2 は、実施例 1 と比較例 1 との中間的な特性を示した。

(圧縮強度試験)

圧縮強度はJASO規格M505-87で、正方形セル形状についてA軸、B軸、C軸の各軸について測定することが規定されている。測定試料の取り出し方については図9に示した。A軸破壊強度は、円柱形状の長さ方向がセル通路方向(A軸)となるような、 $\phi 25.4\text{ mm}$ 、長さ 25.4 mm の円柱状試料(A軸試料82)をハニカム構造体81から取り出し、このA軸試料をセル通路方向に圧縮したときの破壊荷重を圧縮面の面積で除した値で与えられる。同様に、B軸破壊強度A軸に垂直かつ隔壁に沿ったB軸方向で試料(B軸試料82)を取り出して測定し、また、C軸破壊強度はA軸に垂直かつB軸方向からセル通路断面内において45度回転させたC軸方向から試料(C軸試料83)を取り出して測定を行う。

圧縮強度試験の結果を、比較例1の測定値を基準とし、その他の試料の結果を標準化して図10に示す。実施例1・2の結果に示されるように、隔壁を波状とした場合の圧縮強度は、A軸方向では低下するが、B軸方向では向上する傾向にある。従って、このB軸圧縮強度の向上がアイソスタティック破壊強度の向上に寄与しているものと考えられる。

なお、実施例1・2では、セル通路方向であるA軸方向において隔壁を波状としているにもかかわらず、A軸圧縮強度がB軸圧縮強度と同じように向上していないのは、隔壁の交差部はA軸方向でみると波状に変形していないために、A軸方向では隔壁の交差部において圧縮力の吸収が行なえないことに起因するものと考察される。

ところで、同様な現象は曲げ強度においても見られた。しかしながら、一般的に最近の触媒コンバータにおけるハニカム構造体のキャニング把持方法は、セラミック繊維マットやワイヤメッシュマットによるハニカム構造体の側面での把持が主であるため、A軸方向の強度低下はキャニング上の大きな問題とならない。

(耐熱衝撃性試験)

耐熱衝撃性試験の試験方法はJASO規格M505-87で規定されている。まず、室温+所定温度に保った電気炉に室温のハニカム構造体を入れて20分間保持し、その後に耐火レンガ上へハニカム構造体を取り出す。そして、

外観を観察して金属棒でハニカム構造体の外周部を軽く叩き、クラックが観察されず、かつ打音が金属音で鈍い音がしなければ合格とする。次いで、電気炉内温度を50℃ステップで順次上げていく毎に、同様の検査を不合格になるまで繰り返す。こうして、例えば、室温+950℃で不合格となった場合には、耐熱衝撃性は900℃差ということになる。なお、排気ガス温度は年々上昇する傾向にあり、また、触媒体の搭載位置がエンジンに近づいてきていることから、ハニカム構造体に要求される耐熱衝撃性は、一段と厳しいものになってきている。

上記した耐熱衝撃性試験の結果を、比較例1の測定値を基準とし、その他の試料の結果を標準化して、図11に示す。実施例1では、比較例1と比較して耐熱衝撃性が向上していることが確認された。また、実施例2は実施例1と比較例1との中間的な耐熱衝撃性を示した。このことから、隔壁を波状に形成することで熱応力歪みが全体的に吸収され易くなり、その結果、耐熱衝撃性が向上するものと考えられる。

(吸水率測定)

吸水率の試験方法は、まず、測定試料であるハニカム構造体の乾燥質量(M_1)を測定し、次に試料のセル方向を鉛直にして水の中に入れ、1分間浸漬して試料を水中から取り出し、軽く振って水切りする。次に再び、試料のセル方向を鉛直にして水の中に入れ、1分間浸漬して試料を水中から取り出す。試料のセル方向を鉛直にしてコンベアに載せ、コンベアの進行方向に直角に往復運動するエアノズルの下を通過させ、エアーにより余剰水を吹き飛ばした後に試料の吸水質量(M_2)を測定する。吸水率 W_{ab} は、 $W_{ab} = (M_2 - M_1) / M_1 \times 100$ (wt%)で求められる。

このような試験方法により測定した各試料の吸水特性を、比較例1を基準として標準化して表したものが、図12である。図12から明らかなように、同一セル密度では、隔壁を波状に形成した部分が多くなるにつれて、つまり、隔壁表面積が増大するにつれて、吸水率が高くなることが明らかとなった。

γ アルミナをハニカム構造体にウォッシュコートする上で、吸水率は高い方が好ましく、また、最近触媒浄化性能向上のため、触媒担持量も増加の

傾向にあることから、 γ アルミナウォッシュコート量も増加の傾向にある。このとき、吸水率が高い方が一回のコート量が増えるので有利である。従って、本発明の波壁ハニカム構造体は、ウォッシュコート担持性能に優れ、通常のハニカム構造体よりも、触媒担持上、有利であると言える。

以上、本発明の波壁ハニカム構造体とその製造方法について、機械的特性等が良好で製造も容易であるセル断面形状が正方形のものを中心に説明してきたが、本発明が他のセル断面形状を有するハニカム構造体にも適用できることはいうまでもない。即ち、セル断面形状が三角形や六角形であるハニカム構造体において、その全部または一部の隔壁を波状に形成することも可能である。

産業上の利用可能性

上記した通り、本発明の波壁ハニカム構造体とその製造方法によれば、排ガス浄化性能や触媒性能の向上、キャニングに対する機械的強度の向上、更に耐熱衝撃性の向上といった種々の効果が得られ、これによって、本発明は、より排ガス圧力が高く排ガス温度の高いエンジン等の燃焼機関近傍への搭載性が向上するという顕著な効果を奏する。また、ウォッシュコート担持性が向上することから、触媒体の製造工程上、有利となる。本発明の波壁ハニカム構造体は、自動車排ガスをはじめとした各種内燃機関排気ガスの浄化触媒用担体や脱臭用触媒担体、各種濾過機器用フィルタ、熱交換器ユニット、或いは燃料電池の改質触媒用担体等の化学反応機器用担体として好適に用いられる。

請 求 の 範 囲

1. 通路方向が互いに平行である複数のセル通路を有するハニカム構造体であって、

当該セル通路を隔てる隔壁同士の交差部は、当該セル通路に垂直な断面において所定ピッチを保ちつつ規則的な位置に形成され、かつ、当該交差部を除いた当該隔壁の壁面部は、セル通路方向及び当該セル通路方向に垂直な断面方向の両方向に波状に形成されていることを特徴とする波壁ハニカム構造体。

2. 前記セル通路の各々について、

対向する一对の前記隔壁の壁面部が、一方の壁面部における凹凸と他方の壁面部における凹凸が、互いに凸面同士及び凹面同士が向かい合うように、若しくは互いに凸面と凹面とが向かい合うように、それぞれ波状に形成されていることを特徴とする請求項1に記載の波壁ハニカム構造体。

3. 波状に形成された前記壁面部と、平面状に形成された壁面部とが混在して形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の波壁ハニカム構造体。

4. 前記セル通路の各々について、

当該各セル通路を形成する複数の隔壁の少なくとも1つが波状に形成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の波壁ハニカム構造体。

5. 波状に形成された前記隔壁における波状変形を、中心部よりも外周部で大きくしたことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の波壁ハニカム構造体。

6. 波状に形成された前記隔壁における波状変形の振幅量が、前記隔壁の厚さの150%以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の波壁ハニカム構造体。

7. 前記セル通路方向に形成された波状の壁面部における凸の最高部または／及び凹の最低部を結ぶ線が、当該壁面上であって前記セル通路方向に垂

直方向に曲折を繰り返していることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の波壁ハニカム構造体。

8. 波状に形成された前記隔壁の前記壁面部によって形成されるセル通路と、平面状に形成された隔壁の壁面部によって形成されるセル通路とが、不連続に現れ混在することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の波壁ハニカム構造体。

9. 断面において中心から略円状に形成されるセル通路領域 A と、前記セル通路領域 A の外側に略リング状に形成されるセル通路領域 B とからなり、

前記セル通路領域 A が、波状に形成された前記隔壁の前記壁面部によって形成されるセル通路を含み、

前記セル通路領域 B が、平面状に形成された隔壁の壁面部によって形成されるセル通路からなり、

前記セル通路領域 B 内のセル通路の隔壁厚さが、前記セル通路領域 A 内のセル通路の隔壁厚さよりも厚く、かつ、内周部から外周部にかけて段階的に厚くなるかあるいは領域 B と領域 A の境界付近においてのみ段階的に厚くなることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の波壁ハニカム構造体。

10. コージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素のセラミック材料のうちの 1 種若しくはそれらの複合物、または、ステンレス鋼、アルミニウム合金、あるいは、活性炭、シリカゲル、ゼオライトの吸着材料のうちの 1 種、を材料とすることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の波壁ハニカム構造体。

11. 使用する前記材料の気孔率が、45 乃至 80 % であることを特徴とする請求項 10 に記載の波壁ハニカム構造体。

12. 請求項 11 に記載の波壁ハニカム構造体を用いた微粒子除去用フィルターであって、当該波壁ハニカム構造体の所定のセル通路の一端部を目封じするとともに、残りのセル通路の他端部を目封じすることにより、セル通路を仕切る隔壁を濾過層としたことを特徴とする微粒子除去用フィルター。

13. 前記波壁ハニカム構造体の波壁表面粗さが Valley Level

で10%以上であることを特徴とする請求項12に記載の微粒子除去用フィルター。

14. 前記波壁ハニカム構造体の隔壁厚さが、略0.20~1.20mmであることを特徴とする請求項12に記載の微粒子除去用フィルター。

15. 前記波壁ハニカム構造体のセル密度が、略50~600cps i (セル/平方インチ)であることを特徴とする請求項12に記載の微粒子除去用フィルター。

16. 自動車の排ガス浄化用触媒担体として用いられ、触媒をハニカム構造体のセル隔壁表面または／及び隔壁内部の細孔内表面に担持することを特徴とする請求項1~13のいずれか一項に記載の波壁ハニカム構造体。

17. 隔壁厚さが、略0.01~0.12mmであることを特徴とする請求項16に記載の波壁ハニカム構造体。

18. セル密度が、略200~3000cps i (セル/平方インチ)であることを特徴とする請求項16に記載の波壁ハニカム構造体。

19. 請求項16に記載の波壁ハニカム構造体を用いたことを特徴とする排ガス浄化用触媒コンバータ。

20. 触媒成分が、三元触媒、酸化触媒、NO_x還元触媒、硫化物、揮発性有機物ガスVOC (Gaseous Organic Compounds)、ダイオキシン類分解除去触媒のうちの少なくとも1種若しくはそれらの複合物であることを特徴とする請求項19に記載の排ガス浄化用触媒コンバータ。

21. 請求項19に記載の排ガス浄化用触媒コンバータと、触媒を通常の平面壁ハニカム構造体に担持した触媒コンバータとを、交互に複数基直列に配置したことを特徴とする排ガス浄化用触媒コンバータシステム。

22. 排気の上流側に、請求項19に記載の排ガス浄化用触媒コンバータを配置し、排気の下流側に、請求項12に記載の微粒子除去用フィルター若しくは通常の平面壁ハニカム構造体からなる微粒子除去用フィルターを配置したことを特徴とする排ガス浄化用触媒コンバータシステム。

23. 前記微粒子除去用フィルターがいずれも、容易に交換可能なカートリ

ッジタイプであることを特徴とする請求項 2 2 に記載の排ガス浄化用触媒コンバータシステム。

2 4. 請求項 1 6 に記載の波壁ハニカム構造体を用いてなり、排ガス中の粒子状物質を捕集する排ガス浄化システムであって、

当該波壁ハニカム構造体を帯電させ、電氣的に当該粒子状物質を捕集する手段を有することを特徴とする排ガス浄化システム。

2 5. 請求項 1 6 に記載の波壁ハニカム構造体を用いてなり、排ガス中の粒子状物質を捕集する排ガス浄化システムであって、

非熱平衡プラズマ (Non-thermal Plasma) またはマイクロ波放電プラズマを利用することを特徴とする排ガス浄化システム。

2 6. 請求項 1 6 に記載の波壁ハニカム構造体を用いてなり、燃料揮発成分の外部漏出を抑制することを特徴とする燃料タンク用エバポレーションシステム。

2 7. 前記波壁ハニカム構造体が、容易に交換可能なカートリッジタイプであることを特徴とする請求項 2 4 または 2 5 に記載の排ガス浄化システム。

2 8. 請求項 1 6 に記載の波壁ハニカム構造体を用いることを特徴とする燃料電池システム用コンポーネント。

2 9. 請求項 1 6 に記載の波壁ハニカム構造体を利用したことを特徴とするサンドイッチパネル。

3 0. 隣接する貫通孔の原料流動抵抗を異なるものとしたバックプレートを、押出成形用口金部材として用いることを特徴とする波壁ハニカム構造体の製造方法。

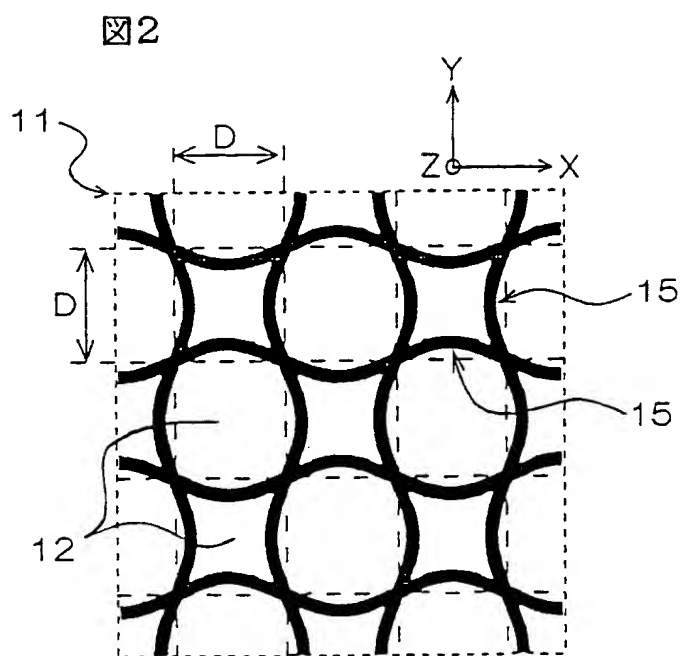
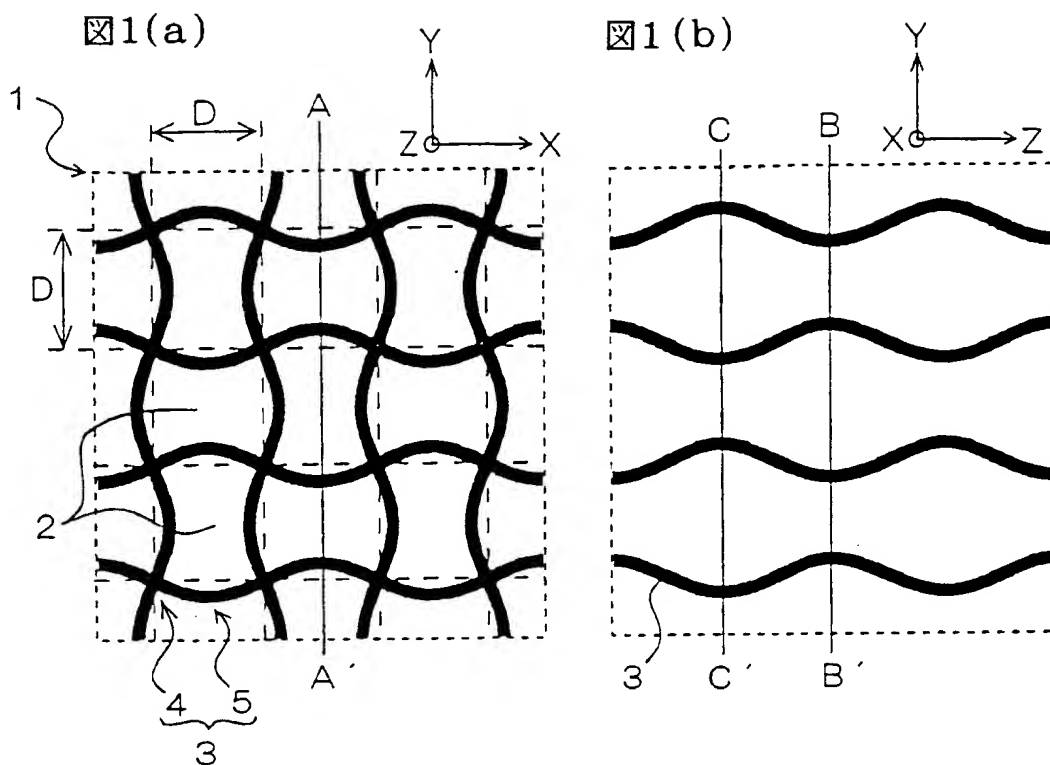
3 1. 前記バックプレートが、外周部から中心部へ向かって厚みが増加していることを特徴とする請求項 3 0 に記載の波壁ハニカム構造体の製造方法。

3 2. 前記バックプレートが、貫通孔 A と貫通孔 B の孔径を異なるものとしたこと特徴とする請求項 3 0 または 3 1 に記載の波壁ハニカム構造体の製造方法。

3 3. 予め、金属箔に波形状を塑性加工により形成しておき、その金属箔をコルゲート状に巻いて、金属製ハニカム構造体を形成することを特徴とする波

壁ハニカム構造体の製造方法。

1/18



2/18

図3

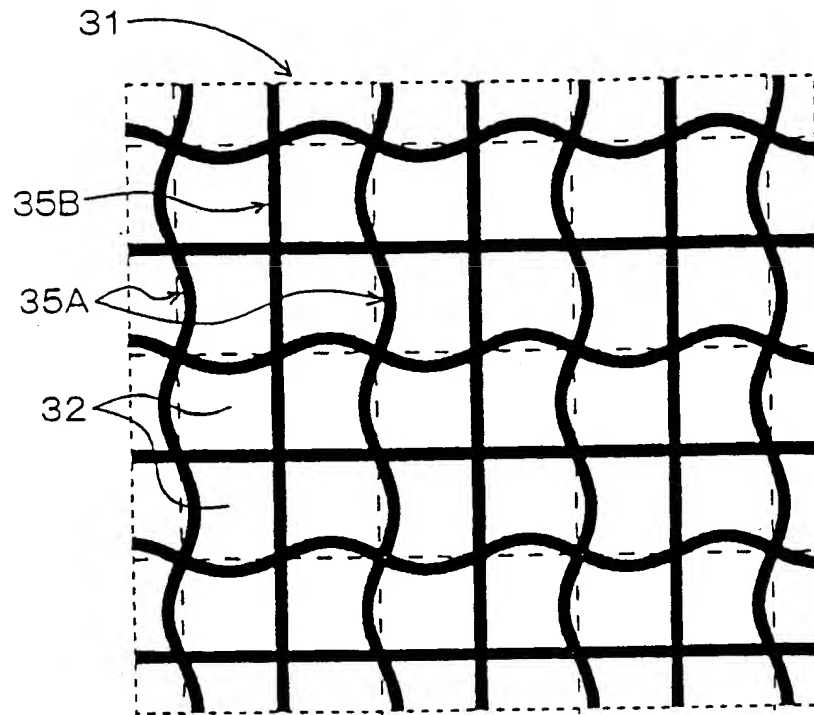
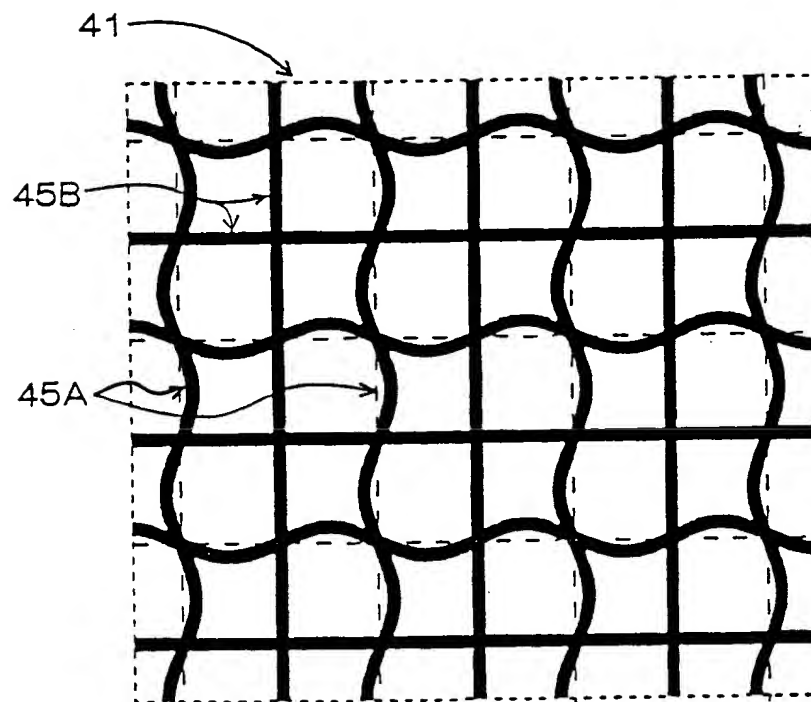
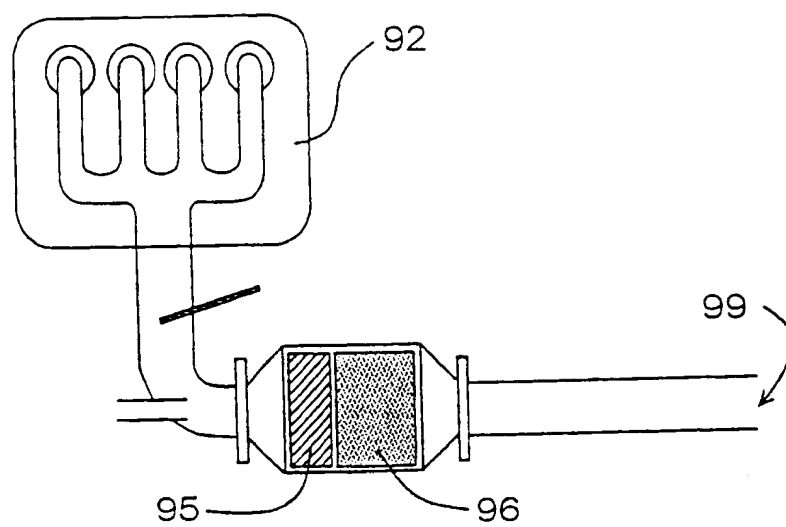


図4



3/18

図5



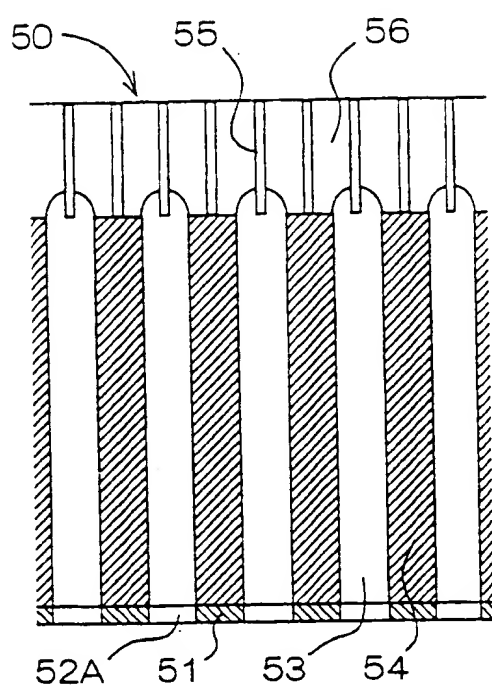


FIG 6 (a)

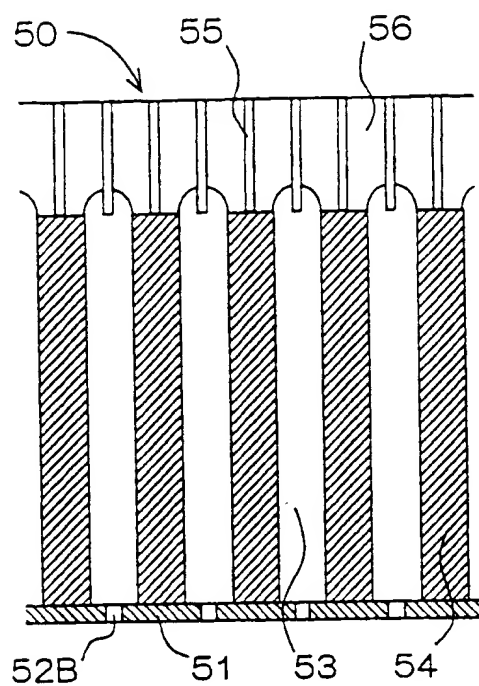


FIG 6 (b)

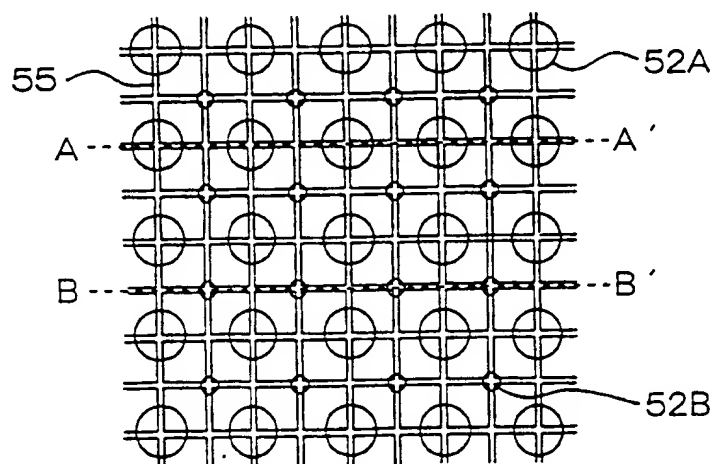


FIG 6 (c)

5/18

図7

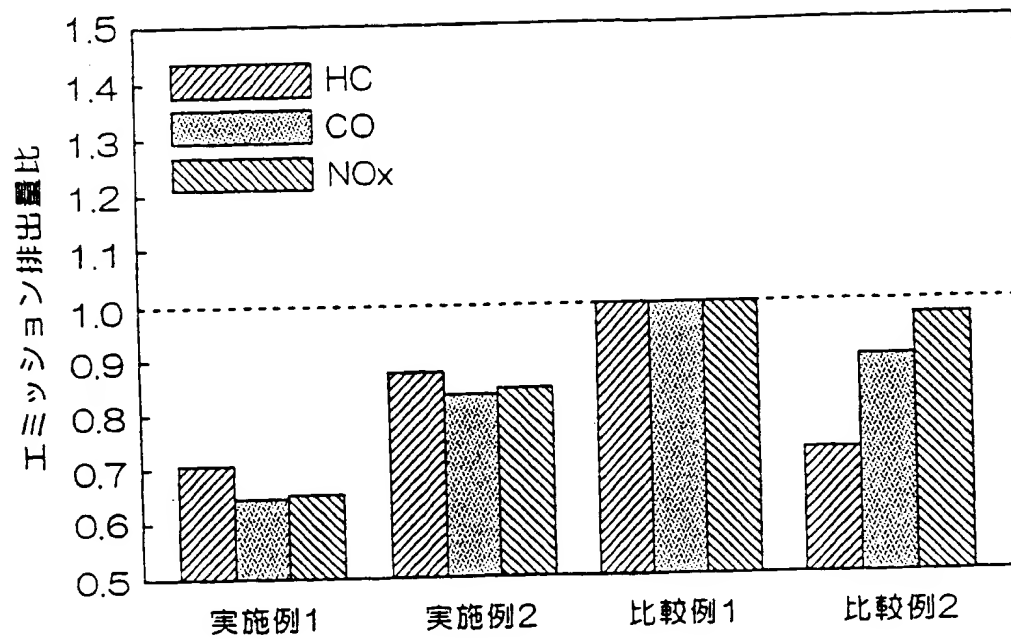
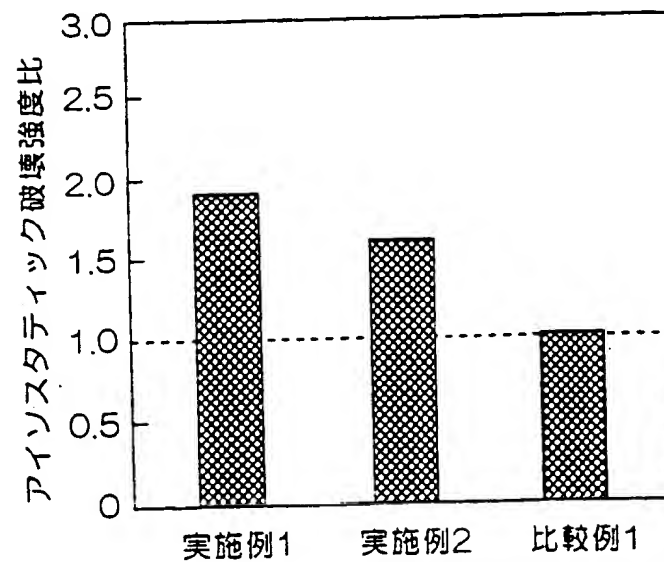


図8



6/18

図9

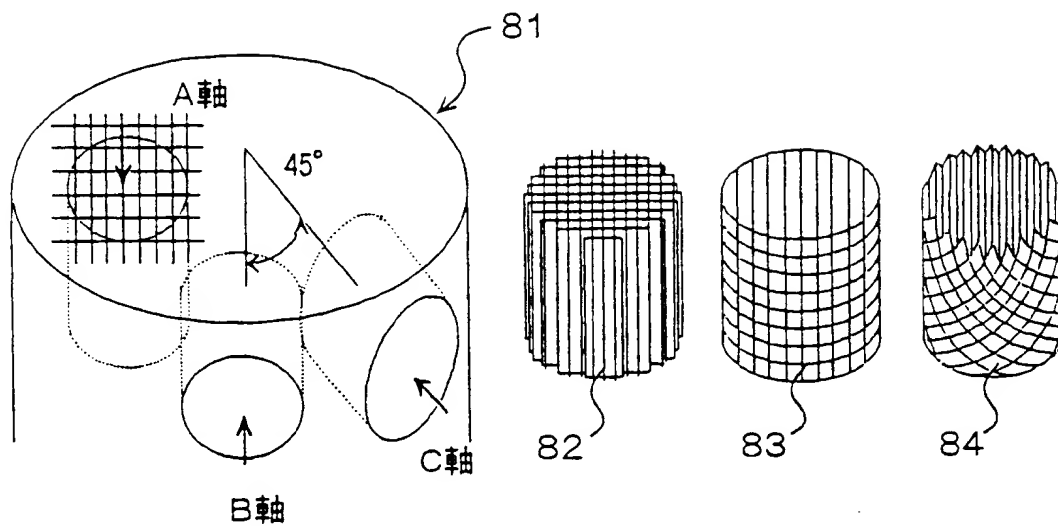
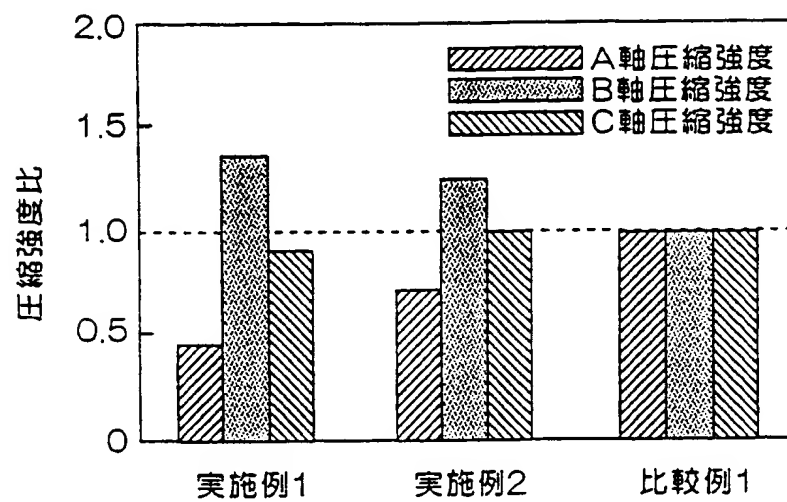


図10



7/18

図11

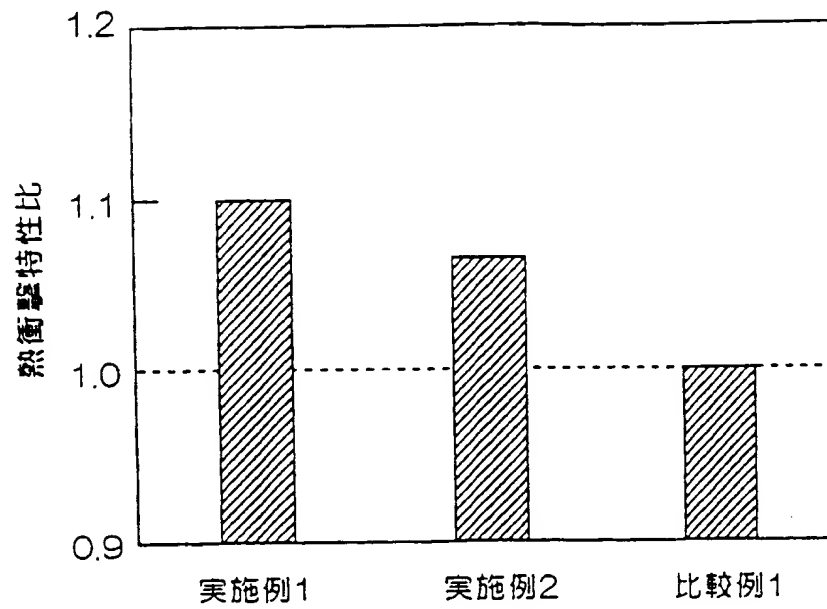
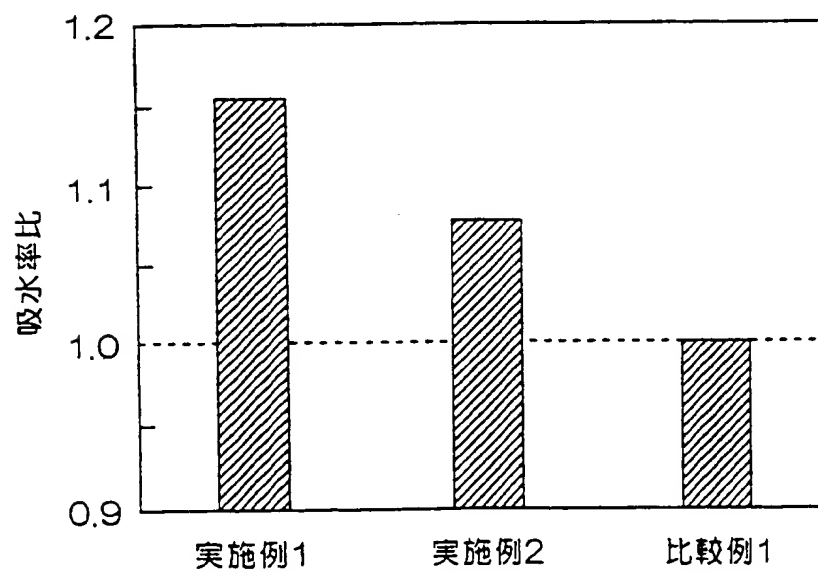


図12



8/18

図13(a)

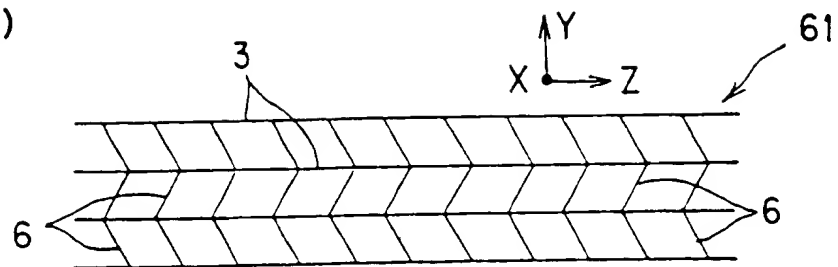


図13(b)

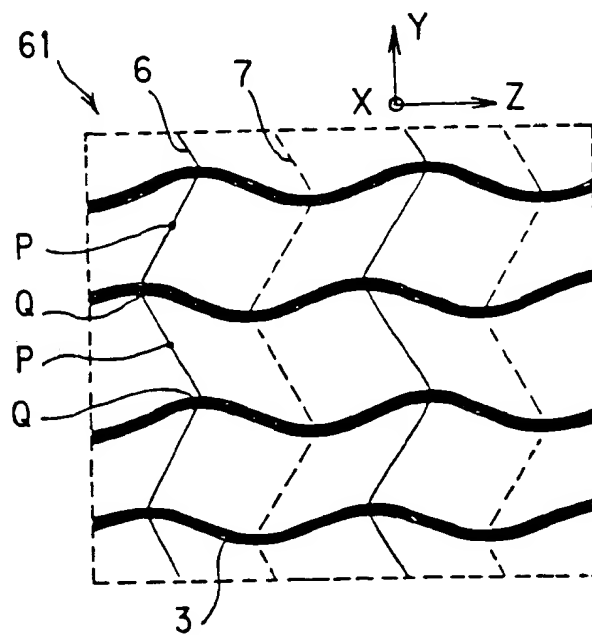
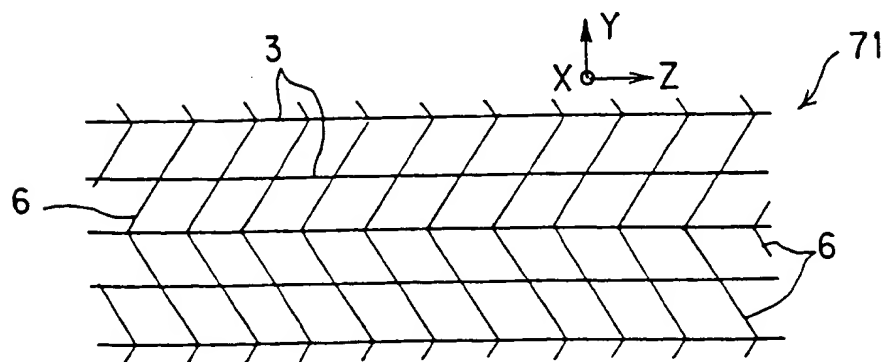
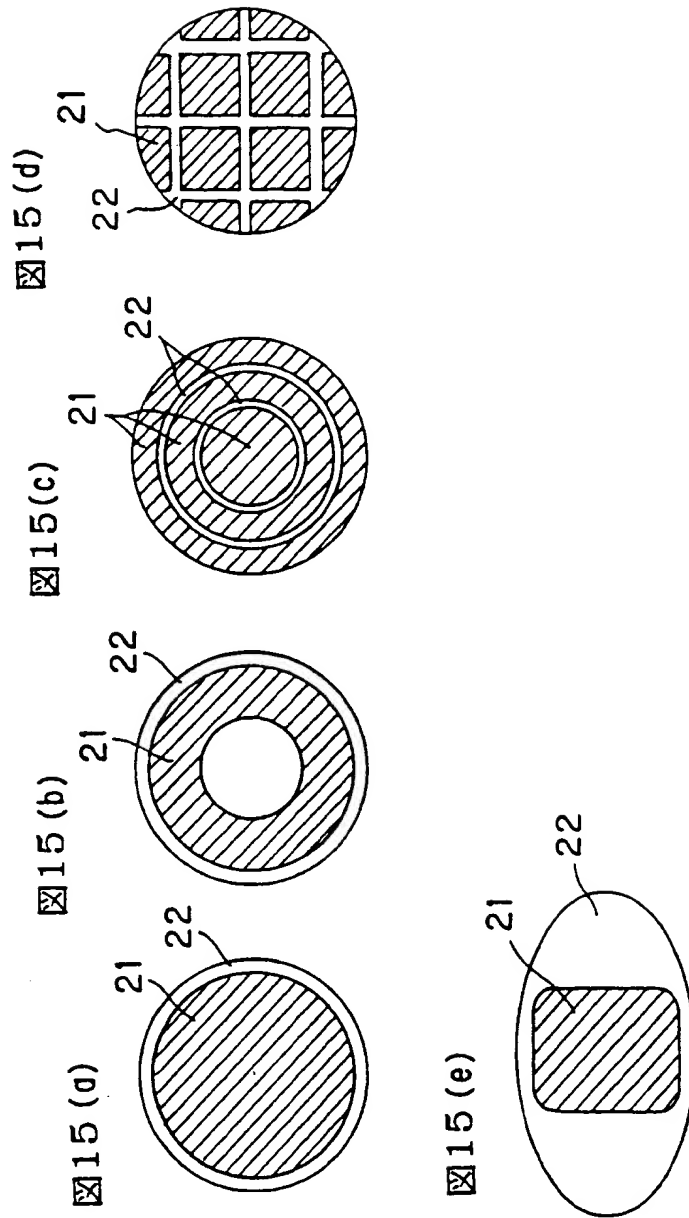


図14





10/18

図16

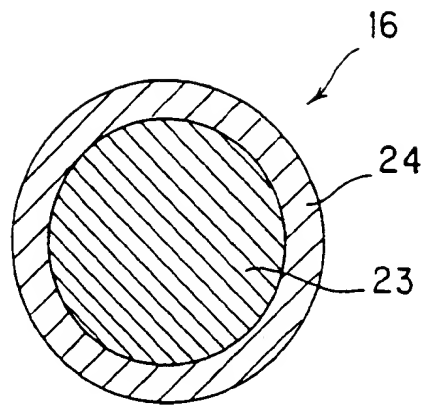


図17 (a)

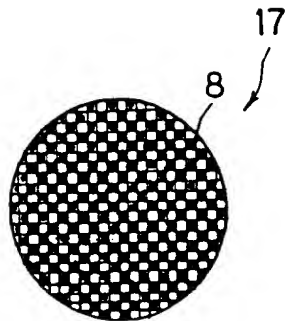
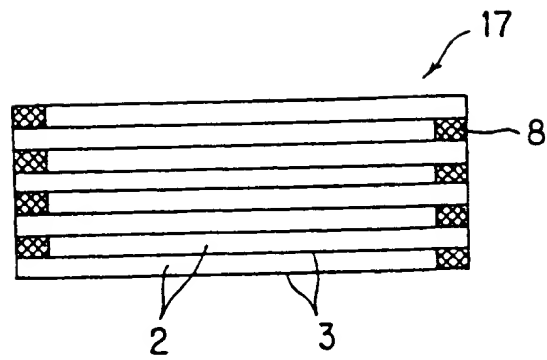


図17 (b)



11/18

図18 (a)

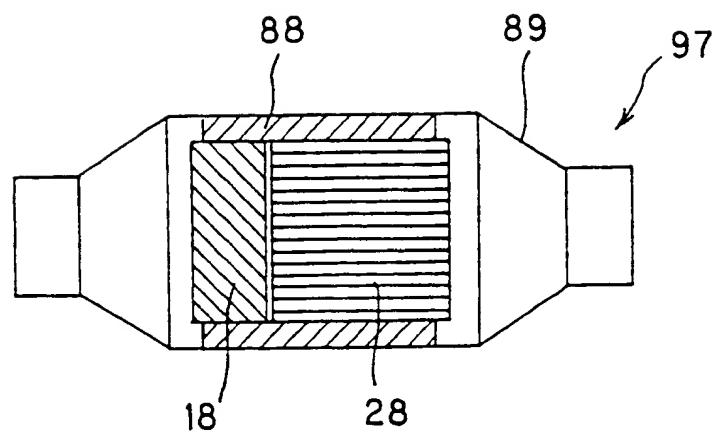
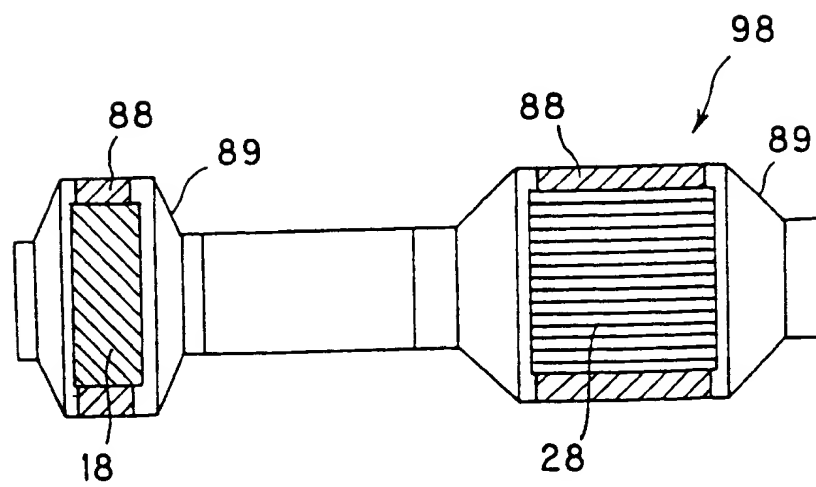


図18 (b)



12/18

図19(a)

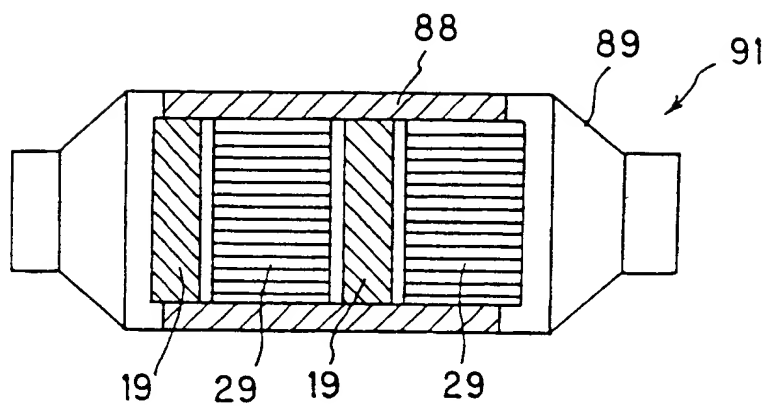
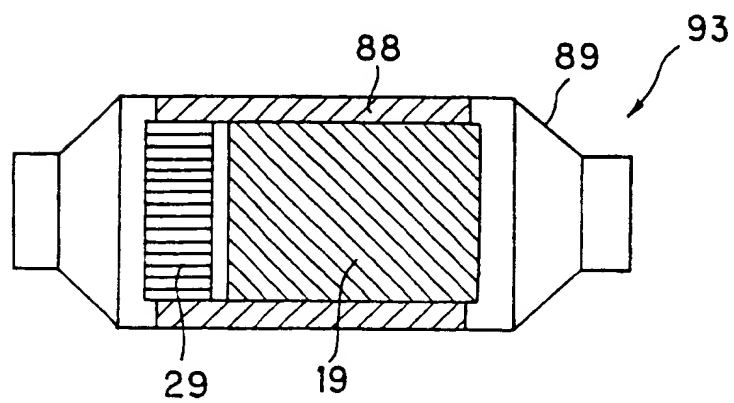
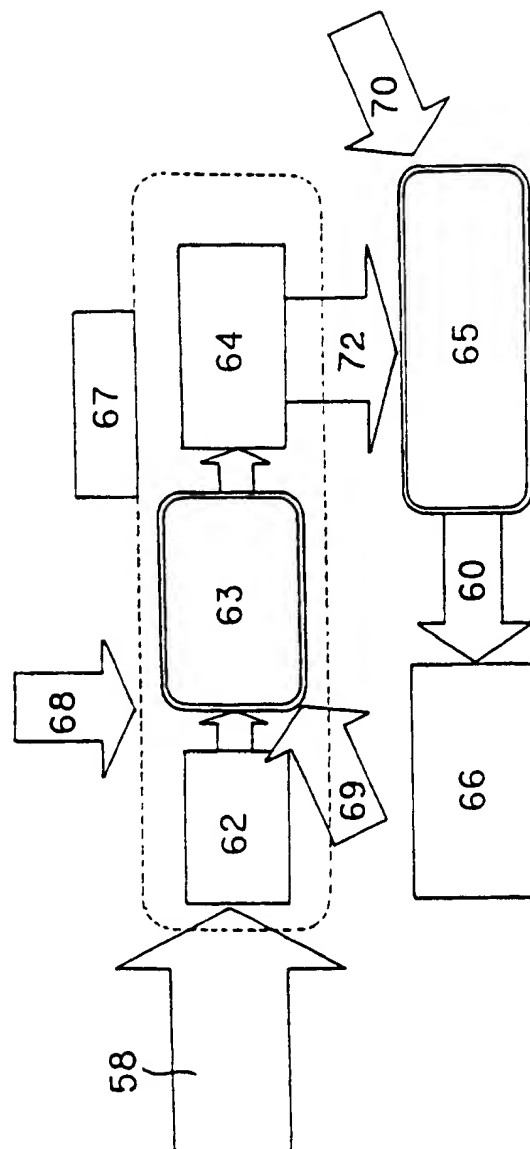


図19(b)



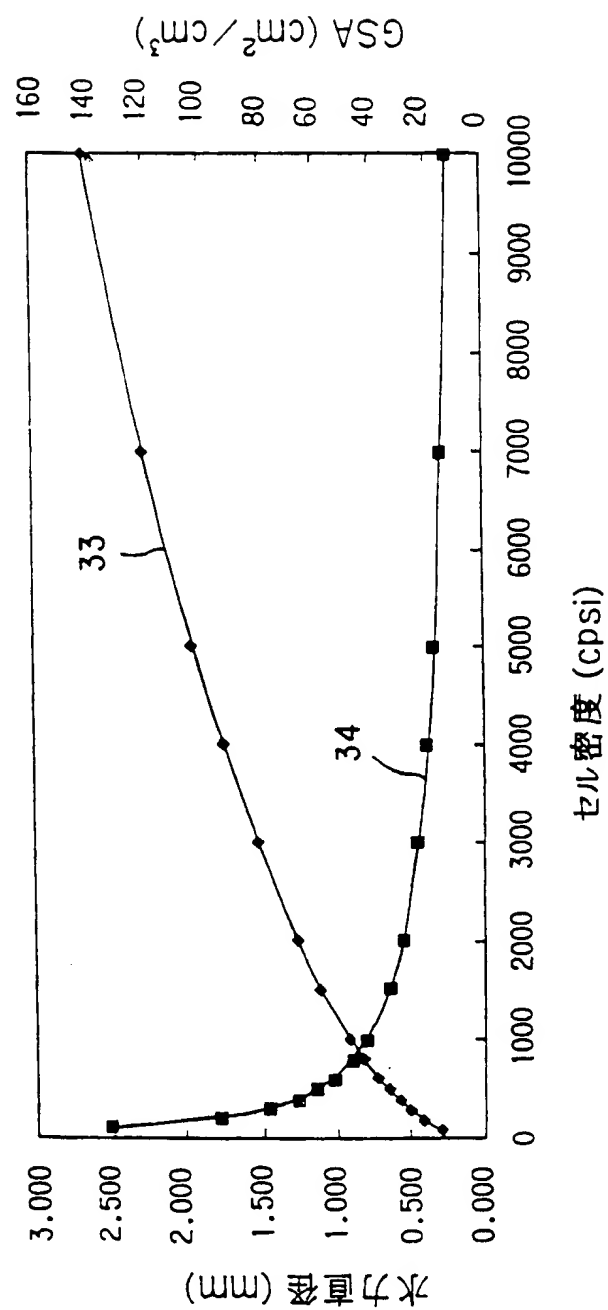
15/18

図 23



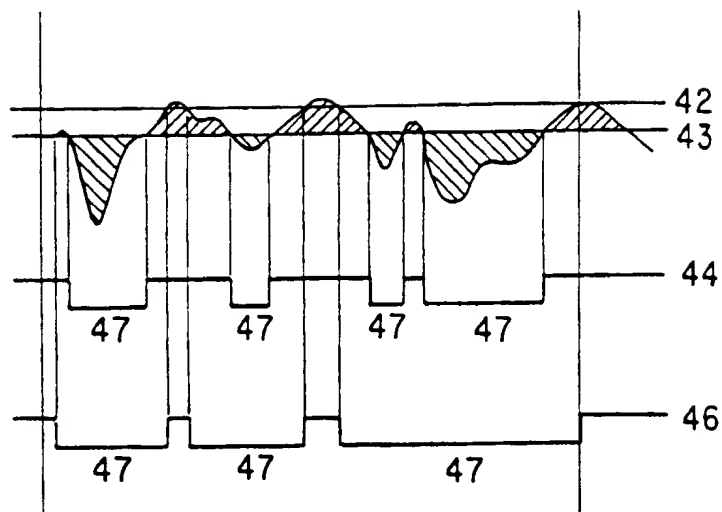
16/18

図 24



17/18

図 25



18/18

図 26

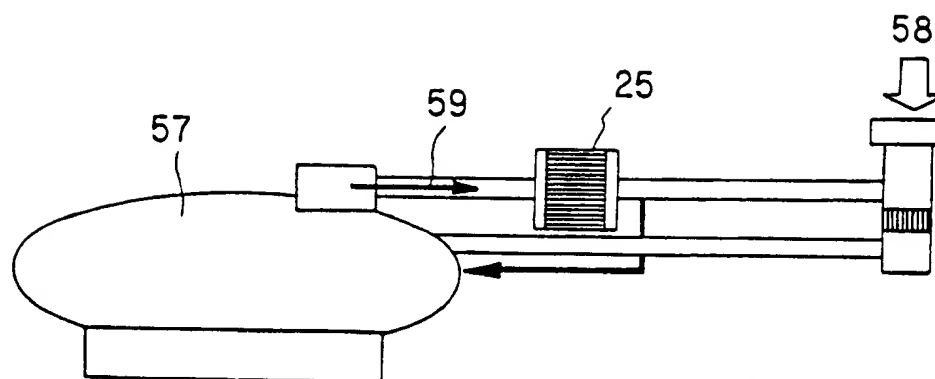
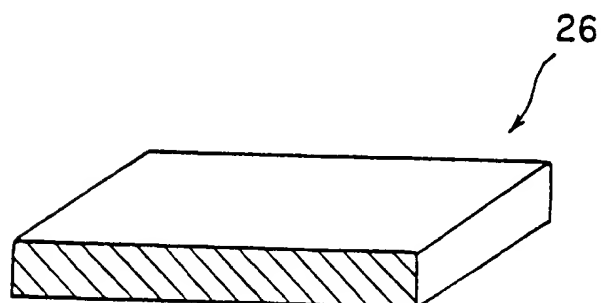


図 27



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP00/05862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B28B3/26, F01N3/28, B01J35/04, B01D46/00, B01D53/34, B32B3/12, H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B28B3/26, F01N3/28, B01J35/04, B01D46/00, B01D53/34, B32B3/12, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 10-59784, A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), Claims; Par. Nos. [0009] to [0014]; drawings (Family: none)	1, 4, 7, 10, 12, 16 11, 13-15, 17-20, 23-29 2, 3, 5, 6, 8, 9, 21, 22, 30-33
X	JP, 61-068141, A (Toyota Motor Corporation), 08 April, 1986 (08.04.86), Claims; drawings (Family: none)	1, 4, 7, 10, 16
Y	JP, 5-123580, A (Kyocera Corporation), 12 May, 1993 (12.05.93), Claims; Par. Nos. [0026] to [0028]; drawings (Family: none)	1, 4, 7, 10, 16, 30, 32
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 168610/1987 (Laid-open No. 073336/1989) (Nissan Motor Co., Ltd.), 17 May, 1989 (17.05.89), Claims of Utility Model; drawings (Family: none)	1-33

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 November, 2000 (17.11.00)Date of mailing of the international search report
28 November, 2000 (28.11.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05862

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, 4992233, A (Corning Incorporated), 12 February, 1991 (12.02.91), Claims; Column 1, line 55 to Column 2, line 3 & JP, 2-66105, A Claims & EP, 351056, A & BR, 8903420, A	10
Y	US, 5316577, A (Corning Incorporated), 31 May, 1994 (31.05.94), Column 3, lines 6 to 25 & JP, 5-339602, A Par. No. [0001], Par. No. [0013] & EP, 554715, A2	10
Y	EP, 886040, A2 (NGK INSULATORS, LTD.), 23 December, 1998 (23.12.98), page 3, lines 52 to 56; page 5, lines 28 to 32 & JP, 11-005021, A Par. No. [0010], Par. No. [0022] & CA, 2240704, A	14,15,17,18
A	JP, 9-222009, A (Nippon Soken Inc.), 26 August, 1997 (26.08.97), Claims; drawings (Family: none)	21-22
Y	US, 4979364, A (Carl M. Fleck), 25 December, 1990 (25.12.90), Column 1, line 65 to Column 2, line 35 & JP, 4-501448, W Claims & EP, 332609, A & WO, 91/03631, A	24
Y	JP, 9-151722, A (Nippon Soken Inc.), 10 June, 1997 (10.06.97), Claims; drawings (Family: none)	24
Y	JP, 7-265652, A (Hitachi Zosen Corporation), 17 October, 1995 (17.10.95), Claims; Par. No. [0019]; drawings (Family: none)	25
Y	JP, 8-283002, A (Chubu Electric Power Co., Inc.), 29 October, 1996 (29.10.96), Claims; Par. No. [0020], Par. No. [0021] (Family: none)	28
Y	US, 5460865, A (Ciba-Geigy Corporation), 24 October, 1995 (24.10.95), Claims; drawings & JP, 7-047626, A Claims; drawings & EP, 624459, A & ZA, 9403239, A	29
Y	JP, 1-218826, A (Showa Aircraft Ind. Co., Ind.), 01 September, 1989 (01.09.89), Claims; drawings (Family: none)	29
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 37692 /1989 (Laid-open No.127402/1991) (Nippon Glass K.K.), 19 October, 1990 (19.10.90), Claims of Utility Model; drawings (Family: none)	30-32

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 4928485, A (W. R. Grace & Co., -Conn.), 29 May, 1990 (29.05.90), Claims; drawings & JP, 3-072953, A Claims; drawings & EP, 401646, A	33
X	US, 5853902, A (Usui Kokusai Sangyo Kaisha, Ltd.), 29 December, 1998 (29.12.98), Claims; drawings & JP, 8-158863, A Claims; drawings & WO, 96/16735, A1 & GB, 2310385, A & DE, 19581812, T	33
X	JP, 9-201537, A (CALSONIC CORPORATION), 05 August, 1997 (05.08.97), Claims; drawings (Family: none)	33

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 WA-0549	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/05862	国際出願日 (日.月.年) 30.08.00	優先日 (日.月.年) 30.08.99
出願人(氏名又は名称) 日本碍子株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B28B3/26, F01N3/28, B01J35/04, B01D46/00, B01D53/34, B32B3/12, H01M8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B28B3/26, F01N3/28, B01J35/04, B01D46/00, B01D53/34, B32B3/12, H01M8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 10-59784, A (石川島播磨重工業株式会社)、3. 3月. 1998 (03. 03. 98)、特許請求の範囲、【000 9】～【0014】及び図面 (ファミリーなし)	1, 4, 7, 10, 12, 16
Y		11, 13-15, 17- 20, 23-29
A		2, 3, 5, 6, 8, 9, 21, 22, 30-33
X	J P, 61-068141, A (トヨタ自動車株式会社)、8. 4	1, 4, 7, 10, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 11. 00

国際調査報告の発送日

28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近野 光知

4 T

9260

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	月. 1986 (08. 04. 86)、特許請求の範囲及び図面 (ファミリーなし)	
Y	J P, 5-123580, A (京セラ株式会社)、21. 5月. 1993 (21. 05. 93)、特許請求の範囲、【0026】～【0028】及び図面 (ファミリーなし)	1, 4, 7, 10, 16, 30, 32
A	日本国実用新案登録出願62-168610号 (日本国実用新案登録出願公開1-073336号) の願書に最初に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (日産自動車株式会社)、17. 5月. 1989 (17. 05. 89)、実用新案登録請求の範囲及び図面 (ファミリーなし)	1-33
Y	US, 4992233, A (Corning Incorporated)、12. 2月. 1991 (12. 02. 91)、特許請求の範囲、第1欄55行～第2欄3行 & J P, 2-66105, A、特許請求の範囲 & E P, 351056, A & B R, 8903420, A	10
Y	US, 5316577, A (Corning Incorporated)、31. 5月. 1994 (31. 05. 94)、第3欄第6～25行 & J P, 5-339602, A、【0001】【0013】 & E P, 554715, A2	10
Y	E P, 886040, A2 (NGK INSULATORS, LTD.)、23. 12月. 1998 (23. 12. 98)、第3頁第52～56行、第5頁第28～32行 & J P, 11-005021, A、【0010】【0022】 & C A, 2240704, A	14, 15, 17, 18
A	J P, 9-222009, A (株式会社日本自動車部品総合研究所)、26. 8月. 1997 (26. 08. 97)、特許請求の範囲及び図面 (ファミリーなし)	21-22
Y	US, 4979364, A (Carl M. Fleck)、25. 12月. 1990 (25. 12. 90)、第1欄65行～第2欄35行 & J P, 4-501448, W、特許請求の範囲 & E P, 332609, A & W O, 91/03631, A	24
Y	J P, 9-151722, A (株式会社日本自動車部品総合研究所)、10. 6月. 1997 (10. 06. 97)、特許請求の範囲及び図面 (ファミリーなし)	24
Y	J P, 7-265652, A (日立造船株式会社)、17. 10月. 1995 (17. 10. 95)、特許請求の範囲、【0019】及び図面 (ファミリーなし)	25

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範 囲の番号
Y	J P, 8-283002, A (中部電力株式会社)、29. 10 月. 1996 (29. 10. 96)、特許請求の範囲、【002 0】 【0021】 (ファミリーなし)	28
Y	US, 5460865, A (Ciba-Geigy Corporation) 24. 10 月. 1995 (24. 10. 95)、特許請求の範囲及び図面 & J P, 7-047626, A 特許請求の範囲及び図面 & E P, 624459, A & Z A, 9403239, A	29
Y	J P, 1-218826, A (昭和飛行機工業株式会社)、1. 9 月. 1989 (01. 09. 89)、特許請求の範囲及び図面 (フ ァミリーなし)	29
A	日本国実用新案登録出願1-37692号 (日本国実用新案登録出 願公開2-127402号) の願書に最初に添付した明細書及び図 面の内容を撮影したマイクロフィルム (日本碍子株式会社)、1 9. 10月. 1990 (19. 10. 90)、実用新案登録請求の 範囲及び図面 (ファミリーなし)	30-32
X	US, 4928485, A (W. R. Grace & Co., -Conn.)、29. 5月, 1990 (29. 05. 90)、特許請求の範囲及び図面 & J P, 3-072953, A、特許請求の範囲及び図面 & E P, 401646, A	33
X	US, 5853902, A (Usui Kokusai Sangyo Kaisya, Lt d.)、29. 12月. 1998 (29. 12. 98)、特許請求の 範囲及び図面 & J P, 8-158863, A、特許請求の範囲及 び図面 & WO, 96/16735, A1 & GB, 231038 5, A & DE, 19581812, T	33
X	J P, 9-201537, A (カルソニック株式会社)、5. 8 月. 1997 (05. 08. 97)、特許請求の範囲及び図面 (フ ァミリーなし)	33